Dr. C. Oppenheimer

Grundriss
der
organischen Chemie

4. Auflage

Leipzig,
Verlag von Georg Thieme.

Grundriss

der

organischen Chemie

von

Carl Oppenheimer
Dr. phil. et med.

Vierte Auflage.

LEIPZIG
Verlag von Georg Thieme
1905.

Vorwort.

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

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

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

verzichten muss, nach grossen Lehrbüchern zu arbeiten, der Mediziner, der Pharmazeut, der wissenschaftliche Landwirt, sie werden vergebens in den kleinen Leitfäden, die sie benutzen, diese so notwendige allgemeine Grundlage suchen.

Sie werden hier von vornherein mit einem Tatsachenmaterial belastet, welches, 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 Einzeltatsachen einordnen können, als wenn er gezwungen ist, umgekehrt aus den Tatsachen das Knochengerüst herauszuschälen. Dieser „Osteologie“ ist der „Allgemeine Teil“ gewidmet. Dann erst folgt im speziellen Teil das für die obengenannten Berufszweige notwendige tatsächliche Material.

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

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

Berlin, Mai 1895.

Der Verfasser.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die freundliche Aufnahme, die dieses Büchlein gefunden hat, zeigt mir, dass der von mir eingeschlagene Weg der richtige war. Ich übergebe hiermit die zweite Auflage der Oeffentlichkeit. Sie ist durchweg revidiert und einige besonders für den Mediziner wichtige Kapitel, z. B. Farbstoffe und Eiweisskörper, etwas erweitert.

Berlin, Juli 1898.

Der Verfasser.

Vorwort zur dritten Auflage.

Der dritten, im wesentlichen unveränderten Auflage ist eine etwas ausführlichere Besprechung der Alkoholika einerseits, und der Fermente und Toxine andererseits hinzugefügt, sowie einige moderne Arzneimittel erwähnt

Berlin, Mai 1902.

Der Verfasser.

Vorwort zur vierten Auflage.

Die vierte Auflage ist nur in Bezug auf einige neuere wichtige Ergebnisse ergänzt.

Berlin, Oktober 1905.

Der Verfasser.

Inhalts-Verzeichnis.

Einleitung.

§ 1.

Als gegen das Ende des achtzehnten Jahrhunderts der Name „Organische Chemie“ in die Wissenschaft eingeführt wurde, verstand man darunter die Chemie der Stoffwechselprodukte von Tieren und Pflanzen, im Gegensatz zu der Chemie der anorganischen Materie, der Mineralchemie. Es gehörten damals dazu alle kohlenstoffhaltigen Substanzen, die zur Zeit bekannt waren, (mit Ausnahme der Kohlensäure, des Kohlenoxyds und des Schwefelkohlenstoffs). So blieb denn der alte Name auch fälschlicherweise bestehen, als Wöhler die Theorie von der Sonderstellung der „organischen“ Materie durch seine Harnstoffsynthese aus „anorganischen“ Stoffen (1828) umgestürzt hatte, und wird auch jetzt noch angewandt, wo wir eine ungemein grosse Anzahl Kohlenstoffverbindungen kennen, die mit Organismen nichts zu tun haben.

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

Kohlenstoff enthalten also alle die Körper, die wir heute zur organischen Chemie rechnen. Daneben sind die wichtigsten Bestandteile:

Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff;

ferner, minder wichtig:

Chlor, Brom, Jod, Schwefel etc.

Es gibt im Uebrigen kaum ein Element, das man nicht in „organische“ Verbindungen hat einführen können.

§ 2.

Nachweis der Bestandteile:

Den Kohlenstoff kann man meist durch Erhitzen auf dem Platinblech nachweisen: die Substanz „verkohlt“.

Stickstoff. Man schmilzt die Substanz mit einem Stückchen Kalium, zieht mit Wasser aus und erhitzt mit Eisensulfat. Dadurch bildet sich bei Anwesenheit von Stickstoff gelbes Blutlaugensalz, das dann bei Zusatz von Eisenchlorid und Salzsäure eine Blaufärbung von Berliner Blau ergibt.

Eine andere Probe auf N ist das Erhitzen mit Natronkalk (Mischung von Aetznatron mit Kalk). Es entsteht Geruch nach Ammoniak.

Schwefel. Man schmilzt ebenfalls mit Kalium, zieht mit Wasser aus und hält ein blankes Silberstück in die Lösung. Ist Schwefel darin, so tritt Schwarzfärbung ein (Schwefelsilber).

Zum Nachweis der übrigen Elemente wird die Substanz völlig „verascht“, d. h. bis zur Zerstörung der organischen Substanz geglüht und dann der Rückstand nach den Methoden der qualitativen Analyse untersucht (s. anorg. Chemie).

Zur Identifizierung organischer Substanzen pflegt man noch den Schmelzpunkt (Sp.) 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.

Sp.

Kp.

Zur quantitativen Bestimmung des in einer Verbindung vorhandenen Elementes dient die Elementaranalyse. Kohlenstoff und Wasserstoff werden dadurch bestimmt, dass man eine gewogene Menge der Substanz (0,1—0,2 g) mit Kupferoxyd im langen Glasrohr glüht. Dabei verbrennt C zu Kohlendioxyd, das man durch Kalilauge bindet; H zu H_2O, das man durch Chlorkalzium absorbieren lässt. Stickstoff entweicht beim Glühen der Substanz mit Kupferoxyd als solcher; er wird als Gas aufgefangen und gemessen.

§ 3.

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

$$\begin{array}{r} C = 40.00\ \% \\ H = 6.67\ \% \\ O = 53.33\ \% \\ \hline 100.00\ \% \end{array}$$

gefunden. Wir wollen aus diesen Prozentzahlen die Verhältniszahlen der Atome C : H : O finden, d. h. wieviel Atome C, wieviel Atome H, wieviel Atome O das Molekül enthält. Zu diesem Zweck müssen wir diese Zahlen alle auf einen gemeinsamen Nenner bringen, wir müssen sie durch die Atomgewichtszahlen dividieren. Dadurch erst bekommen wir für die Formel der Substanz brauchbare Werte. Atomgewicht von C ist = 12, von H = 1, von O = 16. Dividieren wir also, so erhalten wir ein Verhältnis

$$C_{3.333}\ H_{6.67}\ O_{3.333}$$

das heisst ein Verhältnis, das sich durch die Formel

$$CH_2O$$

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:

$$C_2\ H_4\ O_2,\ C_{16}\ H_{32}\ O_{12}$$ [1]), etc.

1) 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 gasförmigen 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, als ein Liter Wasserstoff, auch jedes Molekül dieses Gases 30mal so viel wiegen muss, als 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, als Wasserstoff, mithin die Gasdichte 30 hat, das Molekulargewicht 60. Hat man nun für diese Substanz vorher durch die Elementaranalyse die prozentualische Formel $(CH_2O)x$ gefunden, so ergibt sich für die Substanz die wirkliche Formel:

$$C_2H_4O_2, \text{ denn } \begin{array}{l} C_2 = 24 \\ H_4 = 4 \\ O_2 = 32 \\ \hline 60 \end{array}$$

Andere Methoden der Molekulargewichtsbestimmung bei Körpern, die sich nicht vergasen lassen, bei denen Dampfdichtebestimmungen also ausgeschlossen sind, hat man in neuerer Zeit entdeckt, z. B. eine Methode, die sich auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes von Lösungen stützt (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 Dampf-

druckerniedrigung, die sich in einer Erhöhung des Siedepunktes dokumentiert. Die kryoskopische Methode hat jetzt grosse Bedeutung in der Untersuchung von Blut, Harn etc. gewonnen.

Wir haben also die Möglichkeit, für die meisten Körper eine Formel aufstellen zu können, die Anzahl und Verhältnis der Atome im Molekül angibt, die sog. empirische 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 Aethylalkohol und der Dimethylaether, völlig verschiedene Körper, beide die empirische Formel

$$C_2H_6O$$

Solche Körper, die bei gleicher empirischer (oder Brutto-) **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: Strukturformeln aufzustellen.

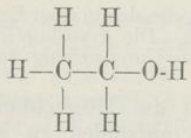
§ 4.

Der Kohlenstoff ist vierwertig. Dann können wir uns ein Kohlenstoffatom vorstellen als eine dreiseitige Pyramide, ein Tetraëder, an dessen 4 Ecken je ein einwertiges Atom gebunden ist. Dadurch wird die Gleichmässigkeit der 4 Valenzen ausgedrückt. Mit diesen Tetraëderschematen lässt sich aber schwer operieren, man schreibt also

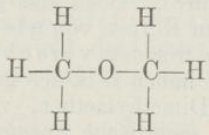
$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-H \\ | \\ H \end{array} = CH_4$$

Die Formel links ist die **Strukturformel**, die rechts die empirische Formel dieses einfachsten Körpers der organischen Chemie, des Methans.

So ist die Strukturformel des gewöhnlichen Alkohols C_2H_6O



während dem isomeren Dimethylaether die Strukturformel



zukommt.

Man sieht leicht den Unterschied in der Bindung des Sauerstoffs und des einen Wasserstoffs. Diese ausführlichen Formeln sind aber sehr wenig übersichtlich und schwer zu handhaben. Man begnügt sich deshalb meist damit, nur das wirklich Charakteristische der Formeln auszuschreiben, das Uebrige dagegen, wenn keine Zweifel auftreten können, zusammenzuziehen. So lässt z. B. die Schreibung CH_3— keinen Zweifel über die Bindung der drei Wasserstoffatome zu: man schreibt deshalb den Aethylalkohol:

$CH_3 . CH_2OH$ oder noch kürzer C_2H_5OH,

den Methylaether dagegen

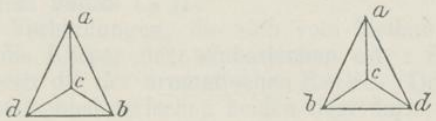
$CH_3 — O — CH_3$ oder $(CH_3)_2O$.

Solche abgekürzten Strukturformeln nennt man Konstitutionsformeln oder rationelle Formeln.

§ 5.

Doch auch die Strukturformeln sind noch nicht geeignet, alle Unterschiede zwischen organischen Körpern bezeichnen zu können. Schon Pasteur fand in den 4 verschiedenen Weinsäuren Körper von nachweislich gleicher Struktur und verschiedenen Eigenschaften; und solche Fälle sind jetzt zahlreich bekannt. Man hat nun zu ihrer Erklärung nicht mehr die Bindung der Atome, sondern ihre wirklich räumliche Lagerung im Molekül heranzuziehen versucht. Zu gleicher Zeit stellten van t'Hoff und le Bel die sog. **stereochemische Theorie**

auf: das Kohlenstoffatom ist, wie bemerkt, ein Tetraëder, an dessen 4 Ecken 4 Atome oder Atomkomplexe sitzen. Sind nun mehrere dieser Atome gleich, so kann man durch das Molekül stets noch eine Symmetrieebene legen, es in zwei symmetrische Hälften teilen; anders aber, wenn an einem Kohlenstoffatom 4 verschiedene Atome oder Atomgruppen hängen. Dann gibt es keine Symmetrieebene mehr. Man nennt ein solches Kohlenstoffatom: „das **asymmetrische Kohlenstoffatom**". Bei Verbindungen, die ein solches asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, ist nun die Reihenfolge der 4 Atome am Kohlenstoffatom nicht mehr gleichgültig, es existieren 2 stereomere Modifikationen,



die sich namentlich dadurch unterscheiden, dass die eine die Ebene des polarisierten Lichts nach links, die andere nach rechts dreht.

Mit der Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffe steigt auch die Zahl der Stereomeren, die z. B. bei den Zuckern mit 4 asymmetrischen Kohlenstoffatomen bereits 16 beträgt.

Eine andere sehr wichtige Art der Stereomerie beruht auf folgender Ursache. Man muss als einfache Konsequenz der Tetraëdertheorie annehmen, dass zwei 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 Tetraëder um ihre gemeinsame Axe 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,

$$\begin{array}{c} a—c—b \\ \| \\ b—c—a \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} a—c—b \\ \| \\ a—c—b \end{array}$$

Die erstere ist die axialsymmetrische, „cistrans“ oder „**anti**“-Form, die letztere die plansymmetrische, „cis“ oder „**syn**“-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 Stereomeren geben nach Aufhebung der Doppelbindung dasselbe Produkt. (§ 75.) Ganz ähnliche Stereomerien finden sich bei Körpern, die an Stickstoff doppelt gebundene Gruppen enthalten.

Allgemeiner Teil.

§ 6.

Der weitaus grösste Teil der Verbindungen des Kohlenstoffs leitet sich von zwei Grundstoffen her:

1. dem **Methan** oder Grubengas CH_4
2. dem **Benzol** C_6H_6.

Die Verbindungen, die sich vom Methan ableiten, heissen die Körper der **aliphatischen** oder **Fettreihe**; die anderen die der **aromatischen** Reihe. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden liegt darin, dass die Benzolderivate alle einen ringförmigen Komplex von sechs Kohlenstoffatomen enthalten, den Benzolkern (§ 32), während die aliphatischen Körper offene Ketten enthalten.

§ 7.

Man sollte nun glauben, 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 Atomgruppen, sog. Radikale.[1]) Das einwertige Wasser-

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 —O—H, das Hydroxyl,

stoffatom kann ersetzt werden durch das gleichfalls einwertige Chlor-, Natrium-, Silberatom, durch das einwertige Radikal — NH_2, — OH etc.; das zweiwertige Sauerstoffatom durch das gleichfalls zweiwertige Schwefelatom oder zwei einwertige etc. etc.

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 Aethylen:

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{c} Br \\ | \\ Br \end{array} = \begin{array}{c} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br. \end{array}$$

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

---

einwertig, indem der zweiwertige Sauerstoff noch eine Valenz frei hat. so ist ferner —N=H_2, die sog. Aminogruppe, einwertig, dagegen =N—H, die Imidogruppe, natürlich zweiwertig etc.

$$\underset{\text{Essigsäureaethylester}}{CH_3COOC_2H_5} + H_2O$$
$$= \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3CO[OH]} + \underset{\text{Aethylalkohol.}}{C_2H_5O[H]}$$

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.

$$\underset{\text{Bernsteinsäureanhydrid}}{\begin{array}{l} CH_2 . CO \\ | \qquad\quad > O \\ CH_2 \quad CO \end{array}} + H_2O = \underset{\text{Bernsteinsäure.}}{\begin{array}{l} CH_2 . COOH \\ | \\ CH_2 . COOH \end{array}}$$

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.

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{CH_3CH_2OH} - H_2O = \underset{\text{Aethylen}}{CH_2 : CH_2}$$

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

$$X . CCOH = XH + CO_2$$

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

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5 . COH} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3 . COOH} =$$
$$(O) \quad (H_2)$$
$$\underset{\text{Zimtsäure}}{C_6H_5CH : CH . COOH} + H_2O$$

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

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} - H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$$

Phtalsäure. Phtalsäureanhydrid.

Ringbildungen können aber auch unter Zusammentritt mehrerer Moleküle erfolgen.

§ 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 (CH_4) hat vier gleichartige Wasserstoffatome, die alle nach der Reihe substituierbar sind. Nehmen wir nun vorläufig den Komplex, das Radikal CH_3 (Methyl) als unangreifbar an, so haben wir einen Körper von der Formel $CH_3 . H$, den Methylwasserstoff. Könnten wir in dieser Formel dieses einzelstehende H-Atom durch Cl ersetzen, so hätten wir CH_3Cl, Methylchlorid oder Chlormethan.[1]) Ebenso könnten wir dann andere einwertige Radikale einführen. In der Tat kann man durch die Einwirkung der Halogene, speziell Chlor auf Methan die entsprechenden Halogenide des Methans erhalten, während es sonst gegen alle Eingriffe Widerstand leistet. Die einzige Quelle also für Synthesen aus dem Methan bilden die Halogenide, z. B.:

$$CH_3H + Cl_2 = CH_3Cl + HCl.$$

1) Anm. Das Wort „chlorid" deutet in der organischen Chemie stets auf Addition, daher Methylchlorid: Methyl $CH_3 + Cl$, dagegen Chlormethan, d. h. Substitutionsprodukt des Methans, analog Methylamin oder Aminomethan, CH_3NH_2.

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 **Aethan** $CH_3 . CH_3 = C_2H_6$, welches nun wiederum mit Chlor das **Aethylchlorid** C_2H_5Cl 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 C_nH_{2n+2}. Diese Körper unterscheiden sich immer um je CH_2. Eine solche Reihe von Verbindungen nennt man eine homologe Reihe. Diese 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 den Namen **Alkyl** gegeben und schreibt einfach R, wenn es nicht darauf ankommt, welcher Kohlenwasserstoff in Frage kommt. Will man also ganz allgemein ein Alkylchlorid bezeichnen, so schreibt man RCl.

Alle Alkylchloride haben nun folgende Eigenschaften. Sie geben:

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

---

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

2) Mit KSH die den Alkoholen in jeder Beziehung entsprechenden Thioalkohole oder Merkaptane,

$$CH_3Cl + KSH = CH_3SH + KCl,$$

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

3) Mit **Ammoniak**: die **Amine**.

$$RCl + NH_3 = RNH_2 + HCl$$

4) Mit Cyankalium: die Alkylcyanide oder Nitrile.

$$RCl + KCN = RCN + KCl.$$

§ 10.

Amine.

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

$$RCl + NH_3 = RNH_2 + HCl$$

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

Sie werden dargestellt aus Alkylchlorid und Ammoniak. $C_2H_5Cl + NH_3 = C_2H_5NH_2 + HCl$

Durch salpetrige Säure gehen sie in die Alkohole über:

$$RNH_2 + NOOH = ROH + H_2O + N_2$$

Mit Chloroform und Kalilauge geben sie die übelriechenden Isonitrile von der allgemeinen Formel $R—N \equiv C$.

§ 11.

Cyanide.

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

$$RCl + KCN = RCN + KCl.$$

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

$$\underset{\text{Cyanid}}{RC \equiv N} + H_2O = \underset{\text{Säureamid}}{RC \begin{cases} O \\ NH_2 \end{cases}}$$

$$RC\begin{cases}O\\NH_2\end{cases} + H_2O = RC\begin{cases}O\\OH\end{cases} + NH_3$$

(Verseifung) Säure.

Man nennt nun diese Körperklasse entweder nach den Kohlenwasserstoffen mit „cyanid“ z. B. „Methyl-“, „Aethyl-“, „Butylcyanid“, oder mit „Nitril“ nach den Säuren, in die sie übergehen. So ist Propylcyanid, C_3H_7CN, das beim Verseifen in Buttersäure C_3H_7COOH übergeht, dasselbe wie Butyronitril. Methylcyanid CH_3CN, das Essigsäure gibt, ist Azetonitril. Blausäure HCN, die beim Verseifen in Ameisensäure HCOOH übergeht, ist also das Nitril derselben, 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 mittelst Wasserabspaltung aus den Säureamiden darstellbar.

§ 12.

Alkohole.

Die Alkohole sind charakterisiert durch die allen zukommende Gruppe — OH. 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: $CH_3 . CH_2OH$.

Hier ist also ein Alkylrest (in diesem Fall 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, $C_{18}H_{37}$ etc. einsetzen, wir bekommen stets Alkohole von demselben Typus, Alkohole mit der

charakteristischen Gruppe CH_2OH, Alkohole von der Formel RCH_2OH. Diese nennt man **primäre Alkohole**.

§ 13.

Nun nehmen wir einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_3H_8 (das Propan). Für diesen ist nur eine Konstitutionsformel möglich

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3,$$

d. h. ein Methan, in dem 2 Wasserstoffe durch 2 Methyle ersetzt sind. Wir wollen aus diesem Kohlenwasserstoff den entsprechenden Alkohol darstellen, ersetzen also mit Hilfe des Chlorids 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

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH.$$ Normal-Propylalkohol

oder $C_2H_5 \cdot CH_2OH$,

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

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3$$ Isopropylalkohol

oder

$$(CH_3)_2 CHOH.$$

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 enthalten also die Gruppe CH-OH

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!> CHOH.$$

Es gibt nun auch Alkohole von der allgemeinen Formel

$$\begin{matrix} R \\ R \\ R \end{matrix}\!\!> C \cdot OH.$$

Diese bezeichnet man als **tertiäre Alkohole**. enthalten also die Gruppe C.OH.

§ 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 Cl gegen OH:

$$RCl + H_2O = R.OH + HCl.$$

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

$$ROH + HJ = RJ + H_2O.$$

3. Sie entstehen aus den Aminen durch salpetrige Säure:

$$RNH_2 + NOOH = ROH + H_2O + N_2.$$

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

$$ROH + ROH = R - O - R + H_2O$$

oder

$$ROH + R'OH = R - O - R' + H_2O.$$

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

$$R - O - R + H_2O = 2\,ROH$$

oder

$$R - O - R' + H_2O = ROH = R'OH.$$

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

$$\underset{\text{Alkohol}}{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}} = \underset{\text{Aethylen.}}{\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}} + H_2O$$

6. Sie kondensieren sich mit Säuren, sowohl anorganischen wie organischen, zu **Estern**, die gewissermassen Salze der Säuren mit den Alkylresten darstellen.

$$\underset{\text{Salpetersäure}}{NO_2OH} + \underset{\text{Alkohol}}{ROH} = \underset{\text{Salpetersäure-Ester}}{NO_2OR} + H_2O$$

$$\underset{\text{Essigsäure}}{CH_3COOH} + ROH = \underset{\text{Essigsäure-Ester}}{CH_3COOR} + H_2O$$

Zweibasische Säuren, z. B. Schwefelsäure, können sich mit einem oder zwei Molekülen Alkohol kondensieren[1]) wobei Estersäuren oder neutrale Ester entstehen:

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_2{<}^{OH}_{OH}} + \underset{\text{Alkohol}}{ROH} = \underset{\text{Alkylschwefelsäure}}{SO_2{<}^{OR}_{OH}} + H_2O$$

$$SO_2{<}^{OH}_{OH} + 2ROH = \underset{\text{Schwefelsäurealkylester.}}{SO_2{<}^{OR}_{OR}} + 2H_2O$$

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

§ 15.

Dies sind die Reaktionen aller einwertigen Alkohole.[2]) 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 werden zunächst zwei Wasserstoffe wegoxydiert nach der Gleichung:

---

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

$KHSO_4$ saures Kaliumsulfat

K_2SO_4 neutrales Kaliumsulfat.

2) Es gibt davon einige, nicht hierher gehörige Ausnahmen, z. B. sind von tertiären Alkoholen keine Aether bekannt.

$$R.CH_2OH + O = RC\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + H_2O.$$

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

$$-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$$

also der allgemeinen Formel

$$RC\begin{matrix}O\\H.\end{matrix}$$

Diese Körper nennt man Aldehyde (zusammengezogen aus Alkohol dehydrogenatus). Jeder Körper, der die Gruppe

$$-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$$

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 ihres H gegen OH werden sie zu Körpern von der Formel

$$R.C\begin{matrix}O\\OH.\end{matrix}$$

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

Jede Verbindung, welche die Gruppe — COOH enthält, ist eine Karbonsäure.

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

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}>CHOH$$

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

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!> CO \text{ oder } \mathbf{R - \underline{CO} - R}.$$

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.

§ 17.

Tertiäre Alkohole von der allgemeinen Formel

$$\begin{matrix} R \\ R \\ R \end{matrix}\!\!> C.OH$$

sind überhaupt ohne Sprengung des Moleküls nicht zu oxydieren.

§ 18.

Aldehyde und **Ketone.**

A. Aldehyde.

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

Sie werden dargestellt:

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

$$R.COOca. + HCOOca.^{1)} = RC\!<\!\!^{O}_{H} + CaCO_3$$

Kohlens. Kalk.

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 Bin-

1) ca = ½ Ca.

dung enthalten, können sie Atome oder Atomgruppen anlagern und neue Körper bilden. Sie binden z. B. Ammoniak, schwefligsaures Natron, vor allem aber Blausäure, wobei Körper von folgender Formel entstehen:

$$RC\begin{smallmatrix}O\\H\end{smallmatrix} + HCN = RCH\begin{smallmatrix}OH\\CN\end{smallmatrix}$$

die sog. Oxycyanide (s. § 11), die bei der Verseifung in Oxysäuren übergehen.

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

$$RC\begin{smallmatrix}O\\H\end{smallmatrix} = RC\begin{smallmatrix}Cl_2\\H\end{smallmatrix}$$

entstehen. Diese geben mit Alkohol die Azetale;

$$RCH\begin{smallmatrix}Cl\\Cl\end{smallmatrix} + \begin{smallmatrix}R'OH\\R'OH\end{smallmatrix} = RCH\begin{smallmatrix}OR'\\OR'\end{smallmatrix} + 2\,HCl,$$

die man als Additionsprodukte von Aethern an die Aldehyde auffassen kann.

Man nennt die Aldehyde nach den zugehörigen Säuren, z. B. Azetaldehyd CH_3COH.

B. 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.

$$\begin{smallmatrix}R\\R\end{smallmatrix}>CO + HCN = \begin{smallmatrix}R\\R\end{smallmatrix}>C\begin{smallmatrix}OH\\CN.\end{smallmatrix}$$

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

$$C\begin{smallmatrix}O\\H\end{smallmatrix}$$

Gruppe, des sog. typischen Wasserstoffes durch Alkyl:

$$R-C\begin{smallmatrix}O\\R'\end{smallmatrix}$$

Darum kann man auch die Ketone in ähnlicher Weise darstellen, wie die Aldehyde: aus den Kalksalzen organischer Säuren, nur nicht mit ameisensaurem Kalk, sondern mit Kalksalzen höherer Fettsäuren, in denen der Wasserstoff der Ameisensäure durch Alkyl ersetzt ist. Ich stelle beide Reaktionen nebeneinander:

$$RCOOca + HCOOca = RC\begin{smallmatrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{smallmatrix} + CaCO_3$$

$$RCOOca + R'COOca = RC\begin{smallmatrix}\diagup O \\ \diagdown R'\end{smallmatrix} + CaCO_3.$$

Man stellt also Ketone dar durch Destillation der Kalksalze organischer Säuren, deren an die Karboxylgruppe gebundene Alkyle dann an die — CO — Gruppe treten: so gibt essigsaurer Kalk für sich Azeton $CH_3\ CO\ CH_3$; essigsaurer und buttersaurer Kalk zusammen dagegen Methylpropylketon $CH_3\ COC_3\ H_7$ etc. Auch die aromatischen Säuren geben so Ketone. Ihre Benennung richtet sich nach den Alkylen, die an das — CO — gebunden sind, z. B.

CH_3 — CO — CH_3 Dimethylketon (Azeton)
C_2H_5 — CO — C_3H_7 Aethylpropylketon etc.

Einbasische Säuren.

§ 19.

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

$$C\begin{smallmatrix}\diagup O \\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$$

dar, haben also die allgemeine Formel RCOOH.

Sie werden dargestellt:

1. durch Oxydation der primären Alkohole und der Aldehyde,
2. durch Verseifung der Nitrile (§ 11),
3. durch Verseifung der Säureester (s. § 14).

§ 20.

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

Hat in einem Kohlenwasserstoff irgend eine 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 der Richtung des neuen Substituenten hin;** 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 etc., ganz im allgemeinen zu sprechen.

2. **Reagiert der Stamm unter Umständen ganz unbekümmert um das Substitutionsprodukt 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

$$CH_3\,COOH.$$

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

A) Der Karboxylgruppe COOH.

B) Dem Kohlenwasserstoffrest „Methyl".

§ 21.

A.

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

1. Sie gibt mit Basen Salze.

---

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.

2. Mit Alkoholen Ester.[1])

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. Azetyl (von der Essigsäure) CH_3CO — Propionyl C_2H_5CO (nicht zu verwechseln mit Propyl C_3H_7 —) und allgemein Acyl (von Acidum die Säure). Von der Essigsäure heisst dieses Produkt also Azetylchlorid. Ebenso existieren natürlich Bromide etc.

4. Ferner sind wichtige Derivate die Säureamide von der Formel

$$XCONH_2$$

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

$$CH_3 . COONH_4 = CH_3 . CONH_2 + H_2O.$$

5. Geben 2 Moleküle der Säuren durch Kondensation (Wasserabspaltung) die Säureanhydride.[2])

$$\begin{matrix} CH_3CO\ OH \\ CH_3COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} > O + H_2O.$$

Alle diese Derivate sind dadurch charakterisiert, dass die Karboxylgruppe reagiert; da nun die Säurenatur durch die **Karboxylgruppe** bedingt wird, diese aber in den neuen Derivaten nicht mehr intakt ist, so sind diese Derivate **keine Säuren mehr**; und diesem Umstand trägt auch ihre Benennung Rechnung. Wir sahen vorhin, dass Chlormethan und Methylchlorid dasselbe bedeuten; man könnte nun auch annehmen, dass man Azetylchlorid $CH_3CO\,Cl$ auch Chloressigsäure nennen dürfte. Das wäre aber falsch. Azetylchlorid ist nach den Prinzipien der Nomenklatur ein Additionsprodukt von Azetyl und Chlor, von $CH_3\,CO$ und Cl, also gleich $CH_3\,CO\,Cl$. Wenn ich aber einen

1) Mit verschwindenden Ausnahmen.
2) Allerdings geben nicht alle Säuren Anhydride.

Körper Chloressigsäure nennen will, so muss es sich tatsächlich um eine **Säure** handeln, d. h. die Karboxylgruppe muss intakt sein. Es handelt sich also bei der Chloressigsäure um ein Chlorsubstitutionsprodukt der Essigsäure, bei dem die Karboxylgruppe COOH intakt bleibt. Wir gelangen hier also zu

B.

den **Reaktionen des Stammes** unbekümmert um die Karboxylgruppe; zu den Substitutionen, die man in unserem Falle

$$CH_3COOH$$

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

$$CH_2Cl \,.\, COOH.$$

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:

$$CH_2ClCOOH + H_2O = CH_2OH \,.\, COOH + HCl.$$

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

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

Aminoessigsäure oder Glykokoll CH_2NH_2 COOH.

c) durch Cyankalium in CN und ergibt die **Cyanessigsäure** CH_2CN. COOH.

Auch andere Substituenten können in das CH_3 der Essigsäure eintreten, z. B. Azetyl CH_3CO. Dann erhalten wir eine Säure von der Formel $CH_3 \,.\, CO \,.\, CH_2 \,.\, COOH$, die sog. **Azetessigsäure.** Diese Säure enthält ausser der Karboxyl- noch die Ketongruppe CO: ist folglich eine Ketonsäure.

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 das Cl durch Natrium bindet und so zwei Methylenreste aneinanderhängt.

$$\begin{matrix} CH_2Cl_2 \\ CH_2Cl_2 \end{matrix} + 4Na = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + 4NaCl.$$

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 allen aber tragen sie den Charakter ungesättigter Verbindungen, d. h. sie lassen leicht Additionsreaktionen zu. So vereinigt sich Aethylen C_2H_4 mit Wasser zu Aethylalkohol:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \quad (\S\ 12)$$

mit Brom- oder Chlorwasserstoff zu Monohalogeniden:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ Br \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2Br. \end{matrix}$$

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.

§ 24.

Auch die übrigen Reaktionen der Dichlorprodukte der Paraffine, der Alkylendichloride[1]), sind den Monohalogeniden ganz analog.

Nur treten hier schon vom Aethan ab Isomerien auf. Wir können in das Aethan $CH_3 . CH_3$ auf zwei verschiedene Weisen 2 Chloratome hineinbringen:

1. $CH_3 - CH . Cl_2$ Aethylidendichlorid unsymmetr. Dichloraethan
2. $\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl. \end{array}$ Aethylendichlorid symmetr. Dichlorae

Ersteres heisst unsymmetrisches Dichloraethan oder **Aethylidendichlorid**, letzteres symmetrisches Dichloraethan oder **Aethylendichlorid.** Viel wichtiger und, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, stets gemeint sind die symmetrischen Produkte.

§ 25.

Die Dichloride geben mit Ammoniak **Diamine:**

$$\overset{\|}{R}Cl_2 + 2NH_3 = \overset{\|}{R}(NH_2)_2 + 2HCl.$$

So Aethylendichlorid das Aethylendiamin:

$$\begin{array}{l} CH_2\,NH_2 \\ | \\ CH_2\,NH_2. \end{array}$$

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

$$\begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array} > NH$$

1) Alkylen schreibt man $\overset{\|}{R}$.

das durch Einwirkung von 2 Mol. Aethylchlorid auf Ammoniak, und **Triaethylamin**

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \Big\rangle N$$

das durch dreifache Einwirkung von Aethylchlorid 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 etc.

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

§ 26.

Ebenfalls den Monosubstitutionsprodukten analog sind die **Dicyanide**, die aus den Dichloriden durch KCN entstehen. Sie geben bei der Verseifung Säuren mit zwei Karboxylen, sog. **zweibasische Säuren:**

$$\begin{matrix} CH_2CN \\ | \\ CH_2CN \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 - COOH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{matrix}$$

Aethylendicyanid. Aethandikarbonsäure (Bernsteinsäure).

§ 27.

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

Der einfachste Alkohol wäre der Methylenalkohol,

$$CH_2 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

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

$$RCH < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

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

$$RCH<^{OH}_{OH} = RC\leq^{H}_{O} + H_2O.$$

Durch Verseifung der asymmetrischen Dichloride erhält man also stets Aldehyde, nicht Alkohole.[1])

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

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

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

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:

$$CH_3 . CHOH . CH_2OH$$

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

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

$\begin{array}{c} CH_2OH \\ \vert \\ CH_2OH \end{array}$	$\begin{array}{c} C\leq^{O}_{H} \\ \vert \\ CH_2OH \end{array}$	$\begin{array}{c} C\leq^{O}_{OH} \\ \vert \\ CH_2OH \end{array}$
Glykol	Glykolaldehyd (Oxyazetaldehyd)	Glykolsäure (Oxyessigsäure)
$\begin{array}{c} C\leq^{O}_{H} \\ \vert \\ C\leq^{O}_{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} C\leq^{O}_{OH} \\ \vert \\ COH \end{array}$	$\begin{array}{c} COOH \\ \vert \\ COOH \end{array}$
Dialdehyd (Glyoxal)	Glyoxylsäure [Aldehydsäure]	Oxalsäure

1) Eine Ausnahme ist das Chloralhydrat s. später.

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

Sekundär-primäre Alkohole geben Ketonsäuren:

$$CH_3\ CHOH\ CH_2OH$$

führt schliesslich zu

$$CH_3\ CO\ COOH,$$

der Brenztraubensäure. Disekundäre Alkohole geben Diketone: $C_6H_5CHOH\ .\ CHOH\ C_6H_5$

Benzoïn

wird zu $C_6H_5CO—CO—C_6H_5$.

Benzil

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

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 etc. 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

$$CH_2Cl\ .\ COOH$$

die Chloressigsäure.

Ebenso ist es möglich, durch weitere Einführung von Chlor auch Di- und Trichloressigsäure darzustellen, denen die Formeln $CHCl_2\ .\ COOH$ und $CCl_3.\ COOH$ zukommen.

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

$$CH_2\,CHBr\,COOH = CH_2 : CH\,.\,COOH + HBr$$

α-Brompropionsäure [1]) Acrylsäure.

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

$$CH_2Cl\,.\,COOH + KCN = CH_2CN\,.\,COOH.$$

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

$$CH_2{<}^{CN}_{COOH} + 2H_2O = CH_2{<}^{COOH}_{COOH} + NH_3.$$

§ 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

$$CH_2OH\,.\,COOH$$

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 Ketonsäuren über, z. B. liefert Milchsäure:

$$CH_3\,.\,CHOH\,.\,COOH$$

bei der Oxydation Brenztraubensäure:

$$CH_3CO\,.\,COOH$$

Aehnlich liefert β-Oxybuttersäure [1])

$$CH_3CHOH\,.\,CH_2\,.\,COOH$$

die Azetessigsäure oder β-Ketobuttersäure.

$$CH_3CO\,.\,CH_2\,.\,COOH$$

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 An-

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

hydride, indem sich zwei Moleküle unter Wasserabspaltung aus der Alkoholgruppe vereinigen (§ 12)

$$\begin{array}{c} CH_2OH\,.\,COOH \\ CH_2OH\,.\,COOH \end{array} = \begin{array}{c} CH_2\,.\,COOH \\ \diagdown O \\ \diagup \\ CH_2\,.\,COOH \end{array} + H_2O$$

Glykolsäure — Diglykolsäure.

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

$$\underset{\text{Hydracrylsäure}}{CH_2OH\,.\,CH_2\,.\,COOH} = \underset{\text{Acrylsäure.}}{CH_2 : CHCOOH} + H_2O$$

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

§ 30.

Zweibasische Säuren.

Die zweibasischen Säuren sind durch das Vorhandensein von zwei Karboxylgruppen 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.

$$\underset{\beta\text{-Oxypropionsäure}}{CH_2OHCH_2\,.\,COOH} + 2O = \underset{\text{Malonsäure.}}{COOH\,.\,CH_2\,.\,COOH} + H_2O$$

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

$$\underset{\text{Aethylendicyanid}}{\begin{array}{c} CH_2\,.\,CN \\ \cdot \\ CH_2\,.\,CN \end{array}} + 4H_2O = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{\begin{array}{c} CH_2\,.\,COOH \\ \cdot \\ CH_2\,.\,COOH \end{array}} + 2NH_3$$

$$\underset{\text{Cyangas}}{\begin{array}{c} CN \\ \cdot \\ CN \end{array}} + 4H_2O = \underset{\text{Oxalsäure}}{\begin{array}{c} COOH \\ \cdot \\ COOH \end{array}} + 2NH_3$$

$$\underset{\text{Cyanessigsäure}}{CH_2 < \begin{array}{c} CN \\ COOH \end{array}} + 2H_2O = \underset{\text{Malonsäure.}}{\cancel{CH_3}\ CH_2 < \begin{array}{c} COOH \\ COOH \end{array}} + NH_3$$

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

$$\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ COOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2 - CONH_2 \\ | \\ CH_2 - COOH \end{array}$$

Aethyloxalsäure — Succinaminsäure.

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

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

$$\begin{array}{l} CH_2 . CO \\ | \\ CH_2 . CO \end{array} \Big\rangle O \quad \text{Bernsteinsäureanhydrid.}$$

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

$$CHOH \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases} \quad \text{Oxymalonsäure. (Tartronsäure)}$$

$$\begin{array}{l} CH\,Br . COOH \\ \cdot \\ CHOH . COOH \end{array} \quad \text{Monobromoxybernsteinsäure}$$

$$\begin{array}{l} CHOH . COOH \\ \cdot \\ CHOH . COOH \end{array} \quad \text{Dioxybernsteinsäure (Weinsäure)}$$

$$\begin{array}{l} CH_2 COOH \\ \cdot \\ CHNH_2 . COOH \end{array} \quad \text{Aminobernsteinsäure}$$

$$\begin{array}{l} CH_2 . CONH_2 \\ \cdot \\ CHNH_2 . COOH \end{array} \quad \text{Aminosuccinaminsäure (Asparagin)}$$

Die zweibasischen Halogen- und Oxysäuren gehen ebenfalls leicht in ungesättigte zweibasische Säuren über:

$$\begin{array}{l} CH_2 . COOH \\ \cdot \\ CHBr . COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH . COOH \\ \| \\ CH . COOH \end{array} + HBr$$

Monobrombernsteinsäure — Fumarsäure

$$\begin{array}{l} CHOH\,.\,COOH \\ | \\ CH_2\,.\,COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH\,.\,COOH \\ \| \\ CH\,.\,COOH \end{array} + H_2O$$

Aepfelsäure.

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 etc.), doch nennt man ungesättigte Körper im engeren Sinne meist nur solche, die eine Mehrbindung zwischen zwei Kohlenstoffen enthalten, sich also ableiten vom Aethylen $CH_2 : CH_2$ oder vom Azetylen $CH : CH$. Sie entstehen allgemein aus den Halogen- oder Oxyprodukten gesättigter Verbindungen durch Halogenwasserstoff- oder Wasserabspaltung:

$$CH_3\,.\,CH_2Br = CH_2 : CH_2 + HBr$$

$$CH_2OH\,.\,CH_2\,.\,COOH = CH_2 : CH\,.\,COOH + H_2O$$

Hydracrylsäure Acrylsäure.

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

$$CH_2 : CH_2 + Br_2 = CH_2BrCH_2Br.$$

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

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ \cdot\cdot \\ CH_2Br \end{array} = \begin{array}{l} CH \\ \| \\ CH \end{array} + 2HBr$$

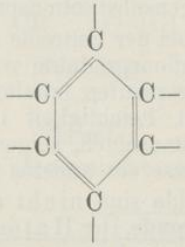
die Körper der sog. Azetylenreihe.

Aromatische Reihe.

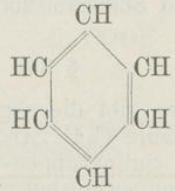
§ 32.

Der Körper der aromatischen, Reihe, die Benzolderivate zeigen sowohl theoretisch als tatsächlich mancherlei Unterschiede von den Körpern der Fettreihe.

Bei den Verbindungen der aliphatischen Reihe bilden die C-Atome, die ja gewissermaßen das Gerüst, den Kern der Verbindungen ausmachen, eine offene Kette, die gerade oder verzweigt sein kann. Anders die Benzolderivate. Sie alle leiten sich ab von einem **ringförmigen Kern**, dem **Benzolkern**, der 6 untereinander gebundene Kohlenstoffe enthält.



Diese 6 Kohlenstoffe sind nun abwechselnd einfach und doppelt aneinander gebunden und haben deshalb noch 6 Valenzen frei. Diese sind in der Stammsubstanz, dem Benzol selbst, durch Wasserstoff ersetzt, also:

Benzol = 

Das Benzol ist also ein Kohlenwasserstoff und zwar ein ungesättigter (s. § 31).

Es läßt deshalb Additionsreaktionen zu, z. B. von Chlor. So gibt es Benzolchloride bis Benzolhexachlorid: $C_6H_6Cl_6$.

Einfache Substitutionen.

§ 33.

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

atome des Benzols substituieren. Die Wasserstoffe unter sich sind gleichartig. Ebenso wie das Methan ist auch das Benzol das niedrigste Glied einer homologen Reihe: man kann ein Wasserstoffatom durch Methyl, Aethyl, Propyl etc. ersetzen. Dann erhält man Methylbenzol, Aethylbenzol etc. Es geschieht dies in ähnlicher Weise wie in der Fettreihe mit Hilfe der Halogensubstitutionsprodukte. (§ 10).

Aber während bei der Fettreihe die Monohalogenide 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 Halogenide 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**: XSO_3H. z. B. Benzolsulfosäure $C_6H_5SO_3H$, sehr reaktionsfähige Körper, die die Sulfogruppen verhältnismäßig leicht gegen andere Gruppen austauschen.

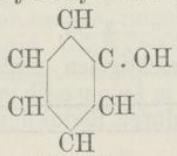
Salpetersäure gibt bei der Einwirkung auf aromatische Körper fast stets die sogenannten **Nitroprodukte** von der allgemeinen Formel XNO_2.

Die Nitrokörper, die in der Fettreihe gar keine 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.

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5NO_2} + 6H = \underset{\text{Aminobenzol (Anilin)}}{C_6H_5NH_2} + 2H_2O$$

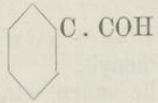
§ 35.

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.



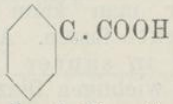
Phenol

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



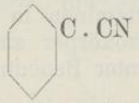
$C_6H_5 \cdot COH$

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



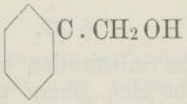
$C_6H_5 \cdot COOH$

entsteht ganz normal durch Verseifung aus dem zugehörigen Nitril, dem **Cyanbenzol.**



$C_6H_5 \cdot CN$

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



$C_6H_5 \cdot CH_2OH$.

Hier ist die Hydroxylgruppe nicht in den Benzolkern, sondern in die sogenannte Seitenkette, hier die am Benzolkern substituierte Methylgruppe ein-

getreten. Die Substitutionen in den Seitenketten erfolgen völlig analog denen in der Fettreihe.

Das einfachste Keton ist das **Acetophenon**,

$$C_6H_5CO \,.\, CH_3,$$

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

$$C \,.\, NH_2 = C_6H_5NH_2$$

das Aminobenzol = Phenylamin, oder **Anilin** (C_6H_6 = 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**,

$$C_6H_5NH_2 + NOOH = C_6H_5N : NOH + H_2O,$$

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.

Mehrfache Substitution.

§ 37.

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

die Benzoësäure, die einfachste Karbonsäure des Benzols

$$C_6H_5COOH.$$

Hier reagiert entweder die Karboxylgruppe 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 Chlorid (Benzoylchlorid C_6H_5COCl), Benzamid $C_6H_5CONH_2$, Ester, Salze etc. 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

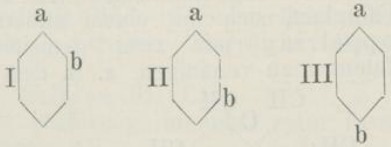
Monochlorbenzoësäure

$$C_6H_4ClCOOH.$$

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.

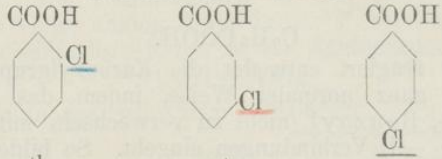
Nehmen wir das Benzolschema und substituieren an einer Stelle die Gruppe a.,

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



Alle anderen Stellungen decken sich mit einer der genannten. Von diesen drei heisst nun die erste die „ortho“ Stellung und wird mit o bezeichnet, die zweite „meta“ = m, die dritte „para“ = p. Kehren wir zu unserem Beispiel zurück, so haben wir folgende drei

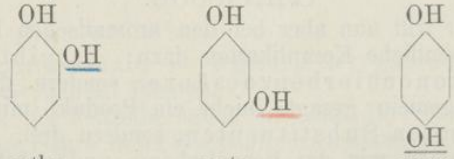
Monochlorbenzoësäuren



ortho- meta- para-
chlorbenzoësäure.

Genau so ist es mit allen Disubstitutionsprodukten des Benzols, gleichgiltig, ob beide Substituenten gleich oder verschieden sind. So gibt es drei Diaminobenzole: o, m, p. Phenylendiamin:

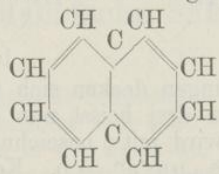
3 Dioxybenzole:



ortho meta para
Brenzcatechin Resorcin Hydrochinon
etc. etc.

Bei den Tri- uud Tetrasubstitutionsprodukten ist die Zahl der Isomerien bei gleichen Substituenten auch drei, bei ungleichen grösser; bei Pentasubstitution ist wieder nur eine mögliche Verteilung bei gleichen Substituenten.

Eine besondere Eigentümlichkeit des Benzolkerns ist seine Fähigkeit, sich mit einem andern Ring zu einem Doppelring mit zwei gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen zu vereinigen, z. B. dem **Naphtalin**.



$= C_{10}H_8$

Es gibt sogar drei-, vier- und fünfgliedrige Kerne.

Spezieller Teil.

A. Grenzkohlenwasserstoffe und ihre Derivate.

§ 38.

I. Paraffine.

Allgemeine Formel C_nH_{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. 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 %).

Darstellung: 1) Aus Essigsäure mit Natronkalk:

$$CH_3 . COONa + NaOH = CH_4 + Na_2CO_3.$$

2) Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff werden gemengt über glühendes Cu geleitet,

$$CS_2 + 2H_2S + 4Cu = CH_4 + 4CuS.$$

3) Aus Aluminiumkarbid mit Wasser

$$C_3Al_4 + 12H_2O = 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$

(vgl. dazu Azetylen).

Eigenschaften. Farbloses, geruchloses Gas. Kp—164°. Brennt mit sehr schwach leuchtender Flamme. Verbindet sich mit Chlor im Sonnenlicht unter heftiger Explosion, im zerstreuten Tageslicht allmählich, zu CH_3Cl.

Aethan. $C_2H_6 = CH_3 . CH_3$.

Ebenfalls gasförmig, brennbar. Im Leuchtgas in geringer Menge.

Propan. C_3H_8. Im Rohpetroleum.

Butane. C_4H_{10}. 2 Isomere:

Normalbutan $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_3$.

Isobutan $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH . CH_3$.

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

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 etc. Sie finden sich auch direkt in der Natur: Ozokerit, rot oder grün gefärbt u. a.

Besonders wichtig ist das

Petroleum oder Steinöl, entstanden wahrscheinlich durch Zersetzung tierischer Reste.

Quillt an verschiedenen Orten der Erde aus dem Boden (Pennsylvanien, Baku; im Elsass, Hannover etc. in geringer Menge.)

Das amerikanische P. enthält vorwiegend Methankohlenwasserstoffe, das kaukasische mehr die sog. „Naphtene", die Wasserstoffadditionsprodukte von Benzolkohlenwasserstoffen sind.

Es wird dann durch Destillation in drei Teile getrennt. Der erste Teil, der bis ca. 120° siedet, heisst **Benzin** und wird als Lösungsmittel, als Kraftmittel für für Explosionsmotore etc. benutzt.

Es zerfällt wieder in drei Teile: Petroleumaether siedet bei 55–60°, eigentl. Benzin 60—70°, Ligroïn 80—120°.

Der zweite Hauptteil, das eigentliche Brennpetroleum siedet von 150—300°. Was übrig bleibt, ist Paraffinöl, Schmieröle etc. Aus den amerikanischen Petroleumrückständen wird das Vaselin gewonnen; weiche, butterähnliche Masse, wird zu Salben verwendet. Aehnlich das Paraffin, Schmelzpunkt 46—48°, das auch aus Erdölen, namentlich indischen gewonnen wird, meist aber ein Destillationsprodukt der Braunkohle ist; ausserdem entsteht Fettgas, das z. B. zur Eisenbahnbeleuchtung benutzt wird, und als Rückstand bleibt Asphalt. Paraffin wird meist auf Kerzen verarbeitet.

§ 39.

Halogensubstitutionsprodukte.

Monochlormethan, Methylchlorid CH_3Cl durch Einwirkung von Chlor auf Grubengas. Süsslich riechen-

des Gas. Brennt wie alle Chloralkyle mit grün gesäumter Flamme.

Dichlormethan, Methylendichlorid CH_2Cl_2. Flüssig.

Trichlormethan, **Chloroform.** $CHCl_3$.

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Nicht brennbar. Bewirkt eingeatmet Bewusstlosigkeit. (Simpson 1848). Sp = — 70, Kp = 61°.

Darstellung: Fabrikmässig aus Alkohol, Wasser und Chlorkalk.

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

$$CCl_3COH + K.OH = CCl_3H + HCOOK.$$

Trichloraldehyd — Ameisens. Kali

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

Tetrachlormethan, Tetrachlorkohlenstoff CCl_4. Aus Chloroform und Chlor.

Ganz analog Brom- und Jodderivate. Am wichtigsten **Jodoform:** Trijodmethan, CHJ_3, aus Alkohol, Jod und Kalilauge. Gelbes Pulver. Unlösl. in Wasser, eigentümlich riechend. Wichtiges Antiseptikum.

Aethylchlorid, Chloraethyl, C_2H_5Cl, Sdp. 12, 2° wird zur lokalen Anaesthesie durch Kälteerzeugung bei kleinen Operationen verwendet, auch in Mischung mit Methylchlorid.

Einwertige Alkohole.

§ 40.

Die einwertigen Alkohole haben nur eine Hydroxylgruppe. Dargestellt aus den Alkylchloriden durch Wasser oder Alkalien.

Methylalkohol (Holzgeist) CH_3OH. Bildung: Bei der trockenen Destillation des Holzes. (Dabei entsteht ausserdem Essigsäure, Holzteer etc., Holzkohle bleibt zurück s. anorg. Ch.). Rein dargestellt aus der Verbindung, die er mit Chlorkalzium eingeht.

Eigenschaften: Farblose, leicht bewegl. mit W. mischbare Flüssigkeit, brennt mit sehr schwach

leuchtender Flamme, löst Fette etc. Kp. 66°. Sehr giftig. Durch Oxydation aus ihm Formaldehyd HCOH und Ameisensäure. (§ 15.)

Aethylalkohol, gewöhnlicher Alkohol C_2H_5OH.

Bildung ausser nach der gewöhnlichen Alkoholsynthese aus Chloraethan vor allem bei der Gärung aus dem Zucker durch Hefe. (§ 80).

Dabei zerfällt der Zucker in Aethylalkohol und Kohlendioxyd:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2.$$

Die Gärung verläuft am besten bei 25—30° C. und muss in verdünnter Lösung vorgenommen werden, da Alkohol in Lösungen von mehr als höchstens 15% 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 geglühten Aetzkalk erhalten.

Produkte der alkoholischen Gärung.

Spiritus nennt man den wasserhaltigen Aethylalkohol, der im Brennereigewerbe erzeugt wird. Als hauptsächlicher 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 den starken Innendruck in den Kartoffeln, der sich ausgleichen muss, werden diese in Brei verwandelt Diesem Brei wird nun gekeimtes Malz zugesetzt, dass durch sein Ferment, die Diastase, die Kartoffelstärke spaltet, und in gärungsfähige Zucker überführt. Dieser „Maische“ wird Hefe zugesetzt und die Gärung bei niederer Temperatur (nicht über 33°) vorgenommen. Der entstandene Aethylalkohol, dem noch Fuselöle, Glyzerin, Bernsteinsäure etc. beigemengt sind, wird dann abdestilliert und durch mehrfache Destillation gereinigt. Er enthält dann 90—96% absoluten Alkohol. Das Hauptnebenprodukt sind die sehr giftigen Fuseloele, fast ganz aus isomeren Amylalkoholen bestehend. Sie werden jetzt

aus dem zu Genusszwecken bestimmten Spiritus völlig entfernt, und in der Technik viel benutzt. Sie entstehen aus den Eiweissabbausubstanzen der Maische, speziell aus Leucin durch die Hefewirkung.

Ganz ähnlich ist die Darstellung aus Getreide (Roggen und Gerste, auch Mais). Aus Reis wird Arak gewonnen, aus Zuckerrohr Rum; auch verschiedene Obstsorten dienen zur Schnapsbereitung (Kirschbranntwein, Zwetschenbranntwein, Sliwowitz etc.). Aus Wein wird der Kognak dargestellt. Liqueure sind verdünnte Alkohollösungen unter Zusatz von aromatischen Essenzen besonderer Kräuter.

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 Hopfenextrakt ohne nachfolgende Destillation dargestellt wird. Die Gerste wird erst keimen gelassen, wobei ihre Stärke durch die in den Samen vorhandene Diastase (s. oben) gespalten wird, dann gedarrt (bei 40—100°) und dann 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 (Zuckerkouleur) künstlich erzeugt.

Gärung bei 12—15° liefert „obergäriges“ Bier, das säuerlich und stärker moussierend ist (Weissbier, Gose etc.). Es spielen hier andere Hefenrassen und Milchsäuregärung eine Rolle. Auch aus Weizen wird auf ähnliche Weise Bier hergestellt.

Bierähnlich ist die afrikanische „Pombe“.

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 „Bouquetstoffe“ des Weines bilden sich besonders bei der Nachgärung unter Luftabschluss; es sind hauptsächlich höhere Ester.

Weinähnliche Getränke werden aus Palmsaft dargestellt, ferner aus verschiedenen Obstsorten; auch aus Reis (Saké der Japaner).

Durch Einwanderung schädlicher Pilze werden die alkoholischen Getränke verdorben: Umschlagen, Kahmigwerden (Essigbildung), Böcksen des Weines (Entwickelung von H_2S) etc. Zum Teil werden diese Schädigungen durch Pasteurisieren (Erwärmen auf 60—70°) verhütet. Bier enthält 3—4 %, Wein 6—16, Südweine bis 20 % z. T. künstlich zugesetzten Alkohol.

Alkohol, der nicht zu Genusszwecken dienen soll, wird durch Methylalkohol und Pyridinbasen denaturiert.

Der Aethylalkohol ist eine wasserhelle, angenehm riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, vom spez. G. 0,79 und siedet bei 78,3°; wirkt desinfizierend, ist mit Wasser und Aether mischbar, gutes Lösungsmittel für Fette, Harze, Farbstoffe. Bei der Mischung mit W. tritt eine geringe Volumverminderung ein: 54 Alk. + 50 W = 100 Mischung. Infolgedessen bedarf die Alkoholmessung mit Hilfe des Sp. G. immer einer Korrektur, so dass man bestimmt geaichte Araeometer (Alkoholometer) anwenden muss.

Propylalkohole. C_3H_7OH . 2Isomere:
Normalpropylalkohol $CH_3 . CH_2 . CH_2 . OH$.
Isopropylalkohol $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CHOH$

Darstellung aus den entsprechenden Halogeniden (§ 12).

Von höheren Alkoholen sind die wichtigsten die **Amylalkohole** $C_5H_{11}OH$, Hauptbestandteil der Fuselöle; werden in der Parfümfabrikation und zu Lacken verwendet; der Cetylalkohol $C_{16}H_{33}OH$ kommt im Wallrat (Cetaceum) vor, einem in der Kopfhöhle der Pottwale vorkommenden fettartigen Stoff, der früher vielfach zu Kerzen verwendet wurde.

Cerylalkohol, Cerotin $C_{27}H_{55}OH$, im chinesischen Wachs; der Myricylalkohol $C_{30}H_{61}OH$ im Bienenwachs.

§ 41.

Ester

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

Salpetersäureester:

Bildung. Aus Alkohol und Salpetersäure. Zur Vermeidung der Explosionsgefahr setzt man etwas Harnstoff hinzu.

$$C_2H_5OH + NO_2OH = NO_2OC_2H_5 + H_2O$$

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

Salpetrigsäureester NO . OR, nicht zu verwechseln mit den Nitroverbindungen der Kohlenwasserstoffe RNO_2 (§ 34).

Am wichtigsten ist der Amylester der salpetrigen Säure $C_5H_{11}O.NO$, das **Amylnitrit**, aus Fuselöl dargestellt, eine schön gewürzig riechende Flüssigkeit, die gegen Migräne und Herzkrämpfe angewendet wird, da es die Gefässe erschlafft.

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

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

$$\text{Aethylschwefelsäure } SO_2{<}^{OC_2H_5}_{OH}$$

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

Schwefelsäureester, Aethylsulfat,

$$SO_2{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$$

in Wasser unlöslich.

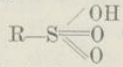
Ganz analog Estersäure und Ester der schwefligen Säure.

$$SO{<}^{OR}_{OH} \text{ Alkylschweflige Säure.}$$

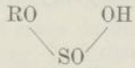
$$SO{<}^{OR}_{OR} \text{ Schwefligsäureester.}$$

Den alkylschwefligsauren Salzen isomer sind die Salze der sog.

Sulfosäuren, die eine andere Bindung des Schwefels und Sauerstoffes haben.



Alkylsulfosäure.



Alkylschweflige Säure.

§ 42.

Aether

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

Allgemeine Formel R—O—R′

Diaethylaether, einfach **Aether** genannt, $(C_2H_5)_2O$.

Darstellung. Aus Alkohol und conc. Schwefelsäure.

Eigenschaften. Klare, leicht bewegliche Flüssigkeit, schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol. Sp.-G. = 0,72. Feuergefährlich.

Verwendung. Als Lösungsmittel für viele Fette, Harze, Farben etc. In der Medizin mit drei Teilen Alkohol gemischt als die sogenannten Hoffmannstropfen, ferner als Einspritzungen zur Erhöhung der Herztätigkeit; endlich als Anaestheticum. Er bewirkt eingeatmet Narkose. Auf die Haut gebracht, verdunstet er seiner niedrigen Siedetemperatur (35°) halber sehr schnell und erzeugt intensive Kälteempfindung und dadurch Schmerzlosigkeit (lokale Anaesthesie).

Die Aether sind den gesättigten Alkoholen isomer, so z. B. der Dimethylaether dem Aethylalkohol;

$(CH_3)_2O$ isomer C_2H_5OH.

Ferner gibt es auch unter den Aethern selbst Isomerien:

$(C_2H_5)_2O$ (Diaethylaether) ist isomer

$CH_3—O—C_3H_7$ (Methylpropylaether) etc. Diese Form der Isomerie nennt man Metamerie.

§ 43.

Thioalkohole und Thioaether.

Die Thioalkohole oder Merkaptane entsprechen ganz genau den Alkoholen, nur dass in ihnen der Sauerstoff

durch Schwefel ersetzt ist. Sie entstehen aus den Alkylchloriden durch Kaliumsulfhydrat (analog wie die Alkohole durch Kaliumhydrat):

$$RCl + KSH = RSH + KCl$$

Es sind Flüssigkeiten von sehr unangenehmem Geruch, fast unlöslich im Wasser. Geben charakteristische Verbindungen mit Quecksilber (Merkaptide)[1].

Methylmerkaptan CH_3SH in den Darmgasen.

Die Thioaether oder Alkylsulfide sind den Aethern analog. Sie entstehen aus Alkylchlorid und Schwefelkalium.

$$2RCl + K_2S = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>S + 2KCl$$

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

Amine.

§ 44.

Die Amine sind Alkylderivate des Ammoniaks. Dargestellt werden sie aus Alkylchloriden und Ammoniak. Dabei entstehen Gemische von Mono- Di- und Trialkylaminen, die dann erst getrennt werden müssen.

$C_2H_5NH_2$ RNH_2, primäres Amin, gibt mit Chloroform und Kalilauge furchtbar riechendes Isonitril: Amine + HNO_2 !!

$$RNH_2 + CCl_3H = RN{\equiv}C + 3HCl.$$

$(C_2H_5)_2NH$ ferner mit salpetriger Säure Alkohole (§ 11).

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

$$(R)_2NH + NOOH = (R)_2N.NO + H_2O$$

$(C_2H_5)_3N$ $(R)_3N$ tertiäres Amin wird durch salpetrige Säure nicht verändert.

An die tertiären Amine z. B. Trimethylamin kann man noch Jodmethyl addieren, dann entstehen die Ammoniumjodide, z. B.

$$(CH_3)_3N<\begin{matrix} CH_3 \\ J \end{matrix}$$

Tetramethylammoniumjodid, die bei der Behandlung mit Basen die „quaternären" Ammoniumbasen ergeben:

$$(CH_3)_3N<\begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix}$$

sehr starke Basen, die dem Aetzkali KOH sehr ähnlich sind.

Methylamin CH_3NH_2 in der Heringslake.

1) Entstanden aus Mercurio aptum.

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

Verwandt mit den Aminen sind die Alkylhydrazine, die sich vom **Hydrazin** oder Diamin $NH_2—NH_2$ durch Einführung einer Alkylgruppe ableiten. Besonders wichtig sind die Hydrazine der aromatischen Reihe.

Nitroverbindungen

RNO_2. Isomer den Estern der salpetrigen Säure.

CH_3NO_2 Nitromethan.

§ 45.

Phosphine.

Analog den Aminen. CH_3PH_2 Methylphosphin.

Arsine.

Zu ihnen gehören die sehr unangenehm riechenden Kakodylverbindungen. Aus arseniger Säure und Natriumazetat durch Zusammenschmelzen entsteht:

$[(CH_3)_2As]_2O$ Kakodyloxyd.

Metallverbindungen.

Metallalkyle z. B.:

Zinkaethyl $Zn(C_2H_5)_2$. An der Luft selbstentzündlich. Wird durch Wasser zersetzt. Aehnlich Quecksilber- etc. Verbindungen.

Auch vom vierwertigen Silizium leiten sich ähnliche Verbindungen ab, z. B. $Si(C_2H_5)_4$ etc. Ferner bilden Aluminium u. a. Metalle solche „metallorganische" Verbindungen.

Fettsäuren.

$C_nH_{n2+1}COOH$ (§ 19)

$H.COOH$ Ameisensäure (Ac. formicicum)

$CH_3.COOH$ Essigsäure (Ac. aceticum)

C_2H_5COOH Propionsäure

C_3H_7COOH Buttersäure

C_4H_9COOH Valeriansäure etc. etc.

§ 46.

Ameisensäure $H.COOH$.

Vorkommen: In den Ameisen, Brennesseln,

Fichtennadeln, in vielen tierischen Sekreten, z. B. Schweiss.

Synthese: Oxydation von Methylalkohol. Ferner aus Chloroform und Kalilauge:

$$CHCl_3 + 4KOH = HCOOK + 2H_2O + 3KCl$$

Darstellung. Durch Erhitzen von Oxalsäure bei Gegenwart von Glyzerin:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} = H.COOH + CO_2.$$

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von heftigem, die Schleimhäute stark reizendem Geruch. Erzeugt auf der Haut Blasen und Geschwüre. Kräftiges Antiseptikum. In Wasser leicht löslich.

Die Ameisensäure wirkt stark reduzierend, da sie leicht in CO_2 und H_2 zerfällt. Durch conc. 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.

Formamid $HCONH_2$ (§ 21) aus ameisensaurem Ammonium und Phosphortrichlorid (Wasserabspaltung):

$$HCOONH_4 = HCONH_2 + H_2O$$

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

$$HCONH_2 = HCN + H_2O.$$

Ameisensäureaethylester $HCOOC_2H_5$.

Cl COOH Chlorameisensäure, nur der Aethylester bekannt.

§ 47.

Essigsäure.

Vorkommen: In einigen pflanzlichen und tierischen Säften.

Synthese: durch Oxydation (§ 19) des Aethylalkohols.

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.

Schnellessigfabrikation: Man feuchtet in einem Fass Buchenspäne mit Essig an und fügt dann immer neue Mengen verdünnten Alkohols zu. Dann wird bei Luftzutritt der Alkohol zu Essigsäure oxydiert.

2. Durch trockene Destillation des Holzes (Holzessig). Gemengt mit Azeton, Methylalkohol etc. Reine wasserfreie Essigsäure stellt man aus dem Na-Salz mit konzentrierter Schwefelsäure her.

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

Die Salze heissen Azetate. Ammoniumazetat. CH_3COONH_4, schweisstreibendes Arzneimittel, *Liquor ammonii acetici.* Gibt bei der Destillation Acetamid (§ 29).

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

Aluminiumazetat. Wird zu kühlenden Umschlägen etc. verwendet.

Bleiazetat. Neutrales Salz, Bleizucker. Giftig. Widerlich süss. Löst noch Bleioxyd und gibt den basischen Bleiessig. Wundwasser zur Kühlung z. B. bei Quetsch- und Brandwunden.

Kupferazetat im Schweinfurter Grün, welches ausserdem noch Kupferarsenit enthält. Sehr giftige Malerfarbe.

Essigsaures Kupfer nennt man Grünspan: während die sogen. Patina oder edler Grünspan (der grüne Ueberzug alter Bronzestatuen) aus kohlensaurem Kupfer besteht.

Silberazetat. Weisser Niederschlag, schwer löslich in Wasser.

Aethylazetat $CH_3COOC_2H_5$ 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 natürlich verseift (§ 8).

Azetylchlorid (§ 21) aus Essigsäure und Phosphortrichlorid:

$$3CH_3 . COOH + PCl_3 = 3CH_3COCl + \underset{\text{phosphorige Säure.}}{P(OH)_3}$$

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

$$\begin{matrix} CH_3 . COONa \\ CH_3 . COCl \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O + NaCl$$

Essigsäureanhydrid oder Azetyloxyd. Flüssigkeit, heftig riechend. Führt leicht in Alkohol- und Aminogruppen Azetylreste ein (ebenso wie Azetylchlorid):

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3CO \\ \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O = \begin{matrix} CH_2O . COCH_3 \\ | \\ CH_2O . COCH_3 \end{matrix} + H_2O$$

Glykol + Essigsäureanhydrid = Diazetylglykol.

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2} + \underset{\text{Azetylchlorid}}{CH_3COCl} = \underset{\text{Azetanilid.}}{C_6H_5NH . COCH_3} + HCl$$

Durch Ammoniak geht das Azetylchlorid in Azetamid über:

$$CH_3COCl + NH_3 = CH_3CONH_2 + HCl.$$

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

Im Stamm substituiert sind:

$CH_2Cl.COOH$ Monochloressigsäure (§ 21) durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure im Sonnenlicht. Rhombische Prismen. Wirkt ätzend.

Aehnlich Di- und Trichloressigsäure.

Aus Chloressigsäure mit Ammoniak erhält man die Aminoessigsäure oder **Glykokoll**

$$CH_2NH_2 . COOH.$$

Wichtiges Spaltungsprodukt organischer Substanzen. Entsteht z. B. beim Kochen von Leim mit Alkalien

oder Säuren, ebenso aus Eiweisskörpern und Glykocholsäure, die in der Galle vorkommt. Ferner aus Hippursäure, Benzoylglykokoll (im Harn der Pferde), neben Benzoësäure. Methylderivat ist das Sarkosin

$$CH_2 < \begin{matrix} NHCH_3 \\ COOH. \end{matrix}$$

Geht durch salpetrige Säure wie alle Amine in den entsprechenden Alkohol, hier also die Oxyessigsäure oder **Glykolsäure** $CH_2OH . COOH$ über.

Aus Chloressigsäure und Cyankalium entsteht die **Cyanessigsäure**

$$CH_2CN . COOH$$

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

$$CH_2 < \begin{matrix} CN \\ COOH \end{matrix} + 2H_2O = CH_2 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + NH_3.$$

§ 48.

Höhere Fettsäuren.

Propionsäure C_2H_5COOH.

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

Flüssigkeit von scharfem Geruch und saurem Geschmack.

Aminopropionsäure, **Alanin**, Spaltungsprodukt der Eiweisskörper.

Buttersäuren. 2 Isomere.

Normalbuttersäure.

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . COOH$$

Isobuttersäure.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH . COOH$$

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

Entsteht bei der Gärung von Zucker, Stärke etc. durch Bakterien z. B. Clostridium butyricum.

Dicke Flüssigkeit von unangenehm ranzigem Geschmack, mit Wasser mischbar.

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

Isobuttersäure findet sich in vielen Pflanzen z. B. in Arnica montana, ferner im Römisch-Kamillenoel. Schwerer löslich in Wasser.

Valeriansäuren 4 Isomere.

Normalvaleriansäure $CH_3(CH_2)_3COOH$.

Gewöhnliche Valeriansäure.

$(CH_3)_2 : CH . CH_2 . COOH$.

Im Schweiss, in Valeriana officinalis (Baldrianwurzel.) Wirkt ätzend. Ihre Ester finden sich in bouquetreichen alkoholischen Getränken. Sie finden in der Parfümerie Verwendung, einige auch in der Heilkunde als Nervenmittel (Valyl etc.)

Kapronsäure $C_5H_{11}COOH$. In der Ziegenbutter.

Kaprylsäure $C_7H_{15}COOH$ } in der Ziegenbutter und
Kaprinsäure $C_9H_{19}COOH$ } im Kokosnussoel

Säurederivate. § 69.

§ 49.

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

Palmitin ist der Glyzerinester der Palmitinsäure

$$\underset{\text{Palmitinsäure}}{3C_{15}H_{31}COOH} + \underset{\text{Glyzerin}}{C_3H_5(OH)_3}$$

$$= \underset{\text{Palmitin}}{(C_{15}H_{31}COO)_3C_3H_5} + 3H_2O$$

Analog **Stearin** der Glyzerinester der Stearinsäure $C_{17}H_{35}COOH$.

Oleïn; der Glyzerinester der ungesättigten Oelsäure $C_{17}H_{33}COOH$.

Palmitin und Stearin sind fest, Oleïn flüssig. Je nachdem also ein Fett mehr von den ersteren oder dem letzteren enthält, ist seine Konsistenz. Schmalz und Oel enthalten mehr Olein, Talg mehr Stearin. Die Fette sind löslich in Aether, CS_2, Benzol.

Sie bilden sich im Organismus als Reservematerial, das in Zeiten ungenügender Ernährung verbraucht wird (Krankheiten, Winterschlaf.)

Das Ranzigwerden der Fette beruht auf einer geringfügigen Verseifung.

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

Zu Kerzen benutzt man die Stearinsäure selbst, die nebenbei auch die Palmitinsäure enthält. Fett wird durch Ausfrierenlassen und Abpressen vom Oleïn 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 Glyzerin zerfallen. Die Säuren werden dann gereinigt und direkt auf Kerzen verarbeitet. Meist setzt man ihnen etwas Paraffin oder Wachs zu, um das Brüchigwerden der Kerzen zu verhindern. In jüngster Zeit benutzt man ein in den Rizinussamen sich findendes Ferment, das Fette bei gewöhnlicher Temperatur in Fettsäure und Glyzerin spaltet, im Großbetrieb zur Gewinnung der beiden Produkte.

Seifen sind Kali- und Natronsalze der Fettsäuren. Man benutzt hier sowohl stearinreiche Fette (Talgseifen), als auch oleïnreiche (Oelseifen). Die Fette werden mit Kalilauge oder Natronlauge verseift. Hierbei entstehen neben Glyzerin die entsprechenden Salze der Fettsäuren, die Seifen. Durch Kalilauge erhält man die sogenannten Schmierseifen; durch Natron die festen Seifen. Nach dem eben erwähnten Fermentverfahren benützt man die freien Säuren zur Seifenfabrikation.

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 schlechter Qualität und heissen Füllseifen. Die besseren Seifen werden aus der heissen Lauge mittelst Kochsalzlösung ausgesalzen, enthalten viel weniger Wasser und werden Kernseifen genannt. Die feinsten Seifen

werden aus Olivenoel dargestellt (Venetianische Seife). Man setzt den Seifen vielfach wohlriechende Stoffe oder auch Arzneimittel zu. Karbolseife, Teerseife, Ichthyolseife etc.

In wenig Wasser sind die Seifen löslich, durch viel Wasser werden sie zerlegt in freies Alkali und saure Fettsäuresalze; auf dem freien Alkali beruht die reinigende Wirkung der Seife.

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

Palmitinsäure $C_{15}H_{31}COOH$ findet sich als Cetylester im Wallrat, einem in der Kopfhöhle des Pottwals vorkommenden Fett. Das sog. Leichenwachs bei Kadavern (Adipocire) besteht grösstenteils aus palmitinsaurem Kalzium.

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

In der Butter kommen eine Reihe Fettsäureester von der Buttersäure bis zur Stearinsäure vor.

Die Wachse sind nicht Glyzerinester, sondern die einwertiger Alkohole.

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, sind die Wollfette (Adeps lanae, Lanolin), die aus der ungereinigten Schafwolle dargestellt und als ausgezeichnete, weil etwas Wasser aufnehmende Salbengrundlage viel verwendet werden.

§ 50.

Aldehyde.

Allgemeine Formel:

$$RC\begin{cases} O \\ H. \end{cases}$$

Entstehen durch Oxydation der primären Alkohole (§ 15), ferner durch Reduktion aus den Karbonsäuren, indem man die Kalksalze mit ameisensaurem Kalk erhitzt.

Die Aldehyde und ebenso die Ketone geben mit Phenylhydrazin sehr charakteristische Verbindungen, die besonders bei den Zuckern grosse Bedeutung erlangt haben (Fischer). Man nennt sie Hydrazone.

$$RC\boxed{O}H + N\boxed{H_2} . NH.C_6H_5 = RCH:N.NHC_6H_5 + H_2O.$$

Azetaldehyd $CH_3C{<}^{O}_{H}$

aus essigsaurem Kalk.

$$CH_3COOca + HCOOca\,^{1)} = CH_3C{<}^{O}_{H} + CaCO_3.$$

Leicht bewegliche Flüssigkeit. Sd. 21 °. Findet sich im Vorlauf bei der Spiritusrektifikation. Beim Stehen verwandelt er sich in den polymeren **Paraldehyd** $(CH_3COH)_3$, der als Schlafmittel verwendet wird.

Durch Einwirkung von Chlor auf Aldehyd entsteht der Trichloraldehyd, das **Chloral** CCl_3COH.

Darstellung: Man leitet Chlor in Aethylalkohol: dabei wirkt das Chlor zunächst nur oxydierend, indem es den Alkohol in Aldehyd verwandelt, dann substituierend, indem es den Aldehyd in Trichloraldehyd verwandelt. Das Produkt wird zur Reinigung mit Schwefelsäure destilliert.

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

$$CCl_3COH + KOH = CCl_3H + HCOOK.$$

Es addiert Wasser und bildet **Chloralhydrat**

$$CCl_3{<}^{OH}_{OH}.$$

Weisse Kristalle von kratzendem Geschmack, leicht löslich in Wasser. Wichtiges Schlafmittel.

Formaldehyd $H . COH$ ist der Aldehyd der Ameisensäure.

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

Eigenschaften: Nur in Dampfform und in Lösung bekannt. Käufliche Lösung enthält ca. 40 %. Sehr

1) ca = ½ Ca.

leicht oxydierbar zu Ameisensäure. Reduziert stark, polymerisiert sich leicht zu Paraformaldehyd. Als Formalin wichtiges Desinfektionsmittel und Konservierungsmittel für anatomische Präparate.

Geht mit Basen in einen Zucker über (Formose).

§ 51.

Ketone.

Allgemeine Formel R. CO. R¹.

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

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>CO + H_2N\,.\,NH\,.\,C_6H_5 = \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C:N\,.\,NHC_6H^5.$$

Dimethylketon: **Azeton** $CH_3.\,CO.\,CH_3$.

Entsteht bei der trockenen Destillation des Holzes.

Synthese: Aus essigsaurem Kalk durch trockene Destillation.

$$\begin{matrix}CH_3COOca\\CH_3COOca\end{matrix} = CH_3COCH_3 + CaCO_3.$$

Kommt pathologisch im Harn vor (Azetonurie), besonders bei der Zuckerkrankheit.

Farblose, obstartig riechende Flüssigkeit. Sp. 56°.

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

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C<\begin{matrix}SO_2\,.\,C_2H_5\\SO_2\,.\,C_2H_5\end{matrix}$$ Diäthylsulfondimethylmethan.

Wichtiges Schlafmittel. Dargestellt durch Oxydation des aus Azeton $(CH_3)_2CO$ und Aethylmerkaptan C_2H_5SH entstandenen Kondensationsprodukts:

$$(CH_3)_2CO + \begin{matrix}HSC_2H_5\\HSC_2H_5\end{matrix} = (CH_3)_2\,C<\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H\end{matrix} + H_2O.$$

Aehnlich konstruiert sind Trional und einige andere Schlafmittel.

Cyanverbindungen.

§ 52.

Als Cyanverbindungen fasst man eine sehr wichtige Körperklasse zusammen, die sich vom Cyan $(CN)_2$ ableiten. Das Cyan selbst ist ein Gas von ausserordentlicher Giftigkeit, das in vielen Beziehungen dem Chlor ähnlich reagiert; so ist z. B. seine Wasserstoffverbindung, die Blausäure, eine Säure, die der Salzsäure ähnlich

ist. 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 natürlich die doppelte Molekulargrösse $(CN)_2$, ebenso wie das Chlormolekül Cl_2 ist.

Das Cyan vermag auch Halogen, Amino- etc. 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.

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

$$\begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} + 2H_2O.$$

Darstellung. Aus Quecksilbercyanid durch Erhitzen.

$$Hg(CN)_2 = (CN)_2 + Hg.$$

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

§ 53.

Cyanwasserstoff, Blausäure H—C≡N.

Vorkommen: In bitteren Mandeln.

Bildung: 1) Aus dem Amygdalin, einem Bestandteil der bitteren Mandeln, durch Spaltung, mit Hilfe des ungeformten Ferments (§ 80) Emulsin neben Benzaldehyd und Traubenzucker.

2) Als Nitril der Ameisensäure aus Formamid durch Wasserentziehung:

$$HCONH_2 = HCN + H_2O.$$

3) Aus den Cyanmetallen durch stärkere Säuren:

$$KCN + HCl = KCl + HCN$$

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

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit. 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), bei ihren Derivaten dagegen verschieden. Die Salze scheinen Gemische beider Formeln zu sein, während wir bei den Estern zu scharf von einander getrennten Körperklassen kommen.

Die Alkylcyanide oder Nitrile leiten sich von der Formel

$$HC \equiv N$$

mit dreiwertigem Stickstoff ab, haben also die Konstitution:

$$RC \equiv N$$

dagegen sind die Isonitrile (§ 11) Derivate der Formel

$$R - N \equiv C$$

mit fünfwertigem Stickstoff.

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

$$RCN + 2H_2O = RCOOH + NH_3.$$

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

$$RNC + 2H_2O = RNH_2 + HCOOH.$$

Salze der Blausäure:

Cyankalium.

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

$$K_4Fe(CN)_6 = 4KCN + Fe + 2C + N_2$$

Eigenschaften: Farblose, zerfliessliche Würfel, in Wasser leicht löslich, sehr giftig. Fällt fast alle Metallsalze, doch lösen sich die Niederschläge im Ueber-

schuss des Fällungsmittels meist wieder auf unter Bildung von Doppelcyaniden.

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

Cyansilber ist dem Chlorsilber sehr ähnlich.

Cyanquecksilber dient zur Darstellung von Cyan.

§ 54.

Doppelcyanide.

Die meisten Doppelcyanide (s. o.) 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 Eisendoppelcyanide,

Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz K_4FeCy_6.

Bildung: durch Auflösen von Eisen in Cyankalium.

Darstellung: durch Glühen stickstoffhaltiger tierischer Abfälle, z. B. Leder, mit Pottasche und Eisen.

Eigenschaften: Zitrongelbe Tafeln, in Wasser leicht löslich, nicht giftig. Gibt mit HCl die Ferrocyanwasserstoffsäure, H_4FeCy_6, als deren Kaliumsalz es also aufzufassen ist.

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

Ferricyankalium, rotes Blutlaugensalz K_3FeCy_6.

Rote Prismen, leicht in Wasser löslich. Es gibt mit Säuren die Ferricyanwasserstoffsäure H_3FeCy_6.

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) $Fe_4Fe_3Cy_{18}$, geht durch überschüssiges Ferrocyankalium in das lösliche Berliner Blau über. Wichtiger Farbstoff.

In allen diesen Substanzen ist das Eisen durch die gewöhnlichen Methoden nicht nachweisbar. Ausführl. Treatise II. 104 u. f.

§ 55.

Halogen- und Sauerstoffverbindungen des Cyans.

Chlorcyan CNCl. Farbloses, furchtbar stechend riechendes Gas.

Analog Brom- und Jodcyan, beide fest.

Cyanurchlorid, polymer dem Chlorcyan. $(CN)_3Cl_3$.

Cyansäure CONH, Flüssigkeit, sehr zersetzlich.

Cyansaures Ammoniak.

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

$$CONNH_4 = CO{<}^{NH_2}_{NH_2}$$

(erste Synthese einer „organischen" Substanz aus anorganischen Stoffen).

Cyanursäure $(CNOH)_3$.

Von der Cyansäure leiten sich zwei isomere Reihen von Derivaten ab. Bei der Cyansäure selbst und ihren Salzen sind beide Formen tautomer, d. h. es gibt nur eine Cyansäure, aber in den Estern werden sie isomer.

Die gewöhnlichen Cyansäureester, die sogenannten Isocyansäureester leiten sich ab vom Typus:

$$O:C:N-H$$

haben also die Formel:

$O:C:N-R$, d. h. ihr Alkyl sitzt am Stickstoff; die andern, die wenig erforschten Cyanaetholine, leiten sich ab von der Formel:

$$N\equiv C-O-H$$

haben also das Alkyl am Sauerstoff. Analog verhalten sich die Derivate der geschwefelten Cyansäure, der Sulfocyansäure. Hier ist der Sauerstoff der

Cyansäure durch Schwefel ersetzt. Wir haben auch hier eine Säure mit zwei Reihen von Estern.

Sulfocyansäure CSNH. Gelbliche Flüssigkeit.

Sulfocyankalium, **Rhodankalium** CSNK.

Aus gelbem Blutlaugensalz und Schwefel.

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

Rhodanammonium wird in der Färberei verwendet.

Rhodanester, Sulfocyansäureester haben die Formel

$$N \equiv C - S - R,$$

haben also ihr Alkyl am Schwefel. Isomer damit sind die **Senfoele**

$$S : C : N - R.$$

Am bekanntesten Allylsenfoel $S:C:N.C_3H_5$ im schwarzen Senfsamen (s. u.). Die Senfoele haben das Alkyl am Stickstoff und entstehen synthetisch aus den dazugehörigen primären Aminen (§ 11) durch Schwefelkohlenstoff.

Cyanamid $CN.NH_2$ aus Chlorcyan und Ammoniak:

$$CNCl + NH_3 = CNNH_2 + HCl.$$

Geht durch Wasseraufnahme in Harnstoff über

$$CN.NH_2 + H_2O = CO{<}^{NH_2}_{NH_2}.$$

§ 56.

Kohlensäurederivate.

Die Kohlensäure ist eine zweibasische Säure von der Formel

$$CO{<}^{OH}_{OH} \text{ oder } H_2CO_3$$

die auch als Oxyameisensäure aufgefasst werden kann:

$$OH.COOH.$$

Die freie Kohlensäure ist nur in wässeriger Lösung bekannt; sonst zerfällt sie sofort in Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) und Wasser:

$$H_2CO_3 = CO_2 + H_2O.$$

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

$$CO<^{OC_2H_5}_{OH}$$

Aethylkohlensäure

$$CO<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$$

Kohlensäureaethylester

$$CO<^{NH_2}_{OH}$$

Karbaminsäure

$$CO<^{NH_2}_{NH_2}$$

Karbamid (Harnstoff) etc.

Chlorkohlensäure $CO<^{Cl}_{OH}$ nur als Ester bekannt. Heisst auch Chlorameisensäureester $ClCOOC_2H_5$. Reagiert wie ein Säurechlorid.

Karbonylchlorid, Chlorkohlenoxyd. **Phosgen.** $COCl_2$. Aus Kohlenoxyd + Chlor. Farbloses Gas von stechendem Geruch.

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

Karbaminsäure $CO<^{NH_2}_{OH}$ nur in Salzen beständig.

Karbaminsaures Ammoniak direkt aus Kohlendioxyd und trockenem Ammoniak:

$$CO_2 + 2NH_3 = CO<^{NH_2}_{ONH_4},$$

in die es beim Erhitzen wieder zerfällt.

Karbaminsäureaethylester, **Urethan**

$$CO<^{NH_2}_{OC_2H_5}.$$

Grosse Tafeln. Schlafmittel.

§ 57.

Harnstoff, Karbamid.

$$CO<\begin{matrix}NH_2\\NH_2.\end{matrix}$$

Vorkommen: Im Harn. Er ist das Endprodukt der tierischen Spaltung der Eiweisskörper. Der erwachsene Mensch produziert täglich ca. 30 gr.

Synthesen: Aus cyansaurem Ammonium durch Erhitzen (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 Aether. 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.

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. Eine andere Bestimmung ist die Liebigsche. Harnstoff wird in alkalischer Lösung mit Quecksilbernitrat titriert. Solange nun Harnstoff vorhanden ist, bildet sich das Doppelsalz, das in Wasser löslich ist. Sobald aber der Harnstoff verbraucht ist, erzeugt der nächste Tropfen Quecksilbernitrat einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd. Zur Bestimmung im Harn dient jetzt gewöhnlich die Methode Moerner-Sjöqvist; ihr Prinzip beruht auf der Fällung der anderen Substanzen mit $BaCl_2$ und $Ba(OH)_2$ und Extraktion des H. mit Aether-Alkohol, der dann filtriert und eingedampft wird, so dass der H. zurück bleibt.

Der Harnstoff im Harn zersetzt sich beim Stehen in kohlensaures Ammonium und zwar durch einen Pilz (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 Mineralsäuren Salzsäure als Kochsalz, Schwefelsäure als Spaltungsprodukt schwefelhaltiger Eiweissstoffe, Phosphorsäure. Von organischen Basen die sogenannten Purinbasen Guanin, Xanthin etc., ferner Kreatinin, Phenole an H_2SO_4 gebunden, Hippursäure, an Me-

tallbasen Kalium, Natrium, Magnesium, Eisen, Kalzium etc. 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 Fehlingscher Lösung (Kupfersulfat und Seignettesalz) 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 Osazonkristalle (s. § 80).

Quantitative Methoden:

a) Titration mit Fehlingscher Lösung.
b) Polarisation (Saccharimeter).
c) Gärungsprobe. Harn wird mit Hefe versetzt und die entstandene Kohlensäure gemessen.

Eiweiss wird nachgewiesen durch Erhitzen mit Salpetersäure. Flockige Ausscheidung.

Wichtige pathologische Harnbestandteile sind ferner Azeton, Azetessigsäure, β-Oxybuttersäure bei der Zuckerkrankheit; ferner finden sich noch vereinzelt andere Stoffe im Harn, z. B. manche Arzneimittel, entweder unverändert oder gebunden, z. B. Phenol (Karbolsäure) als Phenylschwefelsäure, Benzoësäure als Hippursäure etc.

§ 58.

$$\text{Biuret } NH < \begin{matrix} CO - NH_2 \\ CO - NH_2 \end{matrix}$$

entsteht durch Erhitzen von Harnstoff. Gibt mit Kupfersulfat und Natronlauge eine schöne rotviolette Farbe (Biuretreaktion).

Ein Derivat des Harnstoffs ist ferner das

Imidogruppe NH. **Guanidin** $C(NH) < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$ = Imidoharnstoff

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

Bildung: Durch Oxydation des Guanins, das im Harn vorkommt, mit chlorsaurem Kali.

Aus Cyanamid und Ammoniak:

$$CN . NH_2 + NH_3 = C(NH)<^{NH_2}_{NH_2}$$

Darstellung: Aus Sulfocyanammonium durch Erhitzen.

Eigenschaften: Starke Base. Bildet schöne Salze.

Das Methylderivat einer Guanidinessigsäure

$$C(NH)<^{NH_2}_{NH . CH_2 . COOH}$$

ist das **Kreatin**

$$C(NH)^{NH_2}_{\underset{\underset{CH_3}{|}}{N} . CH_2 . COOH}$$

das im Muskelfleisch vorkommt und aus Liebigs Fleischextrakt zu gewinnen ist. Geht durch Wasserabspaltung in

Kreatinin $C(NH) <^{NH}_{\underset{\underset{CH_3}{|}}{N} . CH_2} > CO$

über, das ständig im Harn vorkommt.

Eine Guanidinaminovaleriansäure ist das Arginin, ein Spaltungsprodukt der Eiweisssubstanzen.

Ungesättigte Verbindungen.

§ 59.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.

$CH_2 : CH_2$ Aethylen

$CH_3 . CH : CH_2$ Propylen

C_4H_8 Butylene (4 Isomere) etc.

Methylen CH_2 = ist nicht existenzfähig.

Diese Kohlenwasserstoffe, die man **Olefine** nennt, 1) entstehen aus den einwertigen Alkoholen durch Wasserabspaltung:

$$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O,$$

oder aus den Monohalogeniden durch Abspaltung von Halogenwasserstoff vermittelst 2) alkoholischem Kali.

$$C_2H_5Cl = C_2H_4 + HCl.$$

Sie addieren äusserst leicht, Halogene, Halogenwasserstoff, Wasser etc.

Die niederen Glieder sind Gase, die höheren flüssig.

Aethylen, „oelbildendes Gas.“ Im Leuchtgas 4—5%. Verbrennt in Chlor. Leicht zu Aethan zu reduzieren.

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

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. C_3H_5-

§ 60.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}. Azetylenreihe.

$CH : CH$ Azetylen. C_2H_2

$CH_3C : CH$ Allylen. C_3H_4

C_4H_6 Crotonylen etc. C_4H_6

Entstehen aus den Olefinen ebenso wie diese aus den Paraffinen: durch Abspaltung von Halogenwasserstoff mittelst alkoholischem Kali:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} = \begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} + 2HCl.$$

Sie sind ebenfalls zu Additionsreaktionen geneigt und gehen dadurch zunächst in Olefinderivate, dann in Paraffinderivate über. Sie haben alle die Eigentümlichkeit, sehr explosive Silber- und Kupferverbindungen zu geben.

Azetylen $CH : CH$.

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 Dihalogeniden).

$$2CHCl_3 + 6Na = HC : CH + 6NaCl.$$

2) Aus seinem Kalziumsalz, dem Kalziumkarbid

CaC_2 (aus Kalk und Kohle im elektrischen Ofen) durch Wasser. $CaC_2 + H_2O = CaO + C_2H_2$.

Eigenschaften. Unangenehm riechendes, giftiges Gas, das mit hellleuchtender, stark russender Flamme brennt. Wird vielfach, mit Luft gemischt, als Leuchtgas verwendet. Geht durch Addition von Bromwasserstoff in Vinylbromid über (§ 59).

$$HC \equiv CH + HBr = CH_2 : CHBr.$$

Azetylenkupfer $C_2Cu_2 + H_2O$ roter, äusserst explosiver Niederschlag, in Wasser unlöslich (sehr empfindliche Reaktion auf Azetylen). Bildet sich manchmal in kupfernen Gasröhren und ruft dann mitunter heftige Explosionen hervor.

Azetylensilber, weiss, dem Kupfersalz analog.

Allylen $CH_3C \vdots CH$ geht durch Addition in die Allylverbindungen über.

§ 61.

Allylalkohol C_3H_5OH.

Darstellung: Aus Glyzerin durch Oxalsäure (Wasserabspaltung und Reduktion):

$$\underset{\text{Glyzerin.}}{CH_2OH . CHOHCH_2OH} = CH_2 : CH . CH_2OH + H_2O + O$$

Stechend riechende, die Schleimhäute heftig angreifende Flüssigkeit.

Allylsulfid aus Allyljodid und Schwefelkalium ist ein Thioaether. $2C_3H_5J + K_2S = (C_3H_5)_2S) + 2KJ$. Hauptbestandteil des Knoblauchöls.

Allylsenfoel. C_3H_5NCS.

Hauptbestandteil des Senföls. Im Senfsamen findet sich myronsaures Kali, das durch das gleichzeitig darin enthaltene ungeformte Ferment Myrosin in Traubenzucker, saures Kaliumsulfat und Allylsenföl zerlegt wird.

Allylaldehyd C_3H_5COH ist der dem Allylalkohol entsprechende ungesättigte Aldehyd; wird wegen seines stechenden, die Schleimhäute schon in geringen Mengen heftig reizenden Geruchs als **Akroleïn** (acer scharf, olere riechen) bezeichnet.

Entsteht bei der Destillation von Glyzerin und auch der Fette. Der Geruch beim Auslöschen einer Kerze und des angebrannten Fettes rührt von Akroleïn her.

Aus seinem Dibromid $CH_2BrCHBrCOH$ hat Emil Fischer synthetisch den Traubenzucker aufgebaut.

§ 62.

Ungesättigte Säuren.

$C_nH_{2n-1}COOH$

Oelsäurereihe.

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

Akrylsäure aus Bromropionsäure:

$CH_3CHBrCOOH = CH_2 : CH . COOH + HBr$

natürlich auch aus dem zugehörigen Aldehyd, dem Akroleïn, durch Oxydation.

Krotonsäure

$CH_3 . CH : CH . COOH$. in Krotonsamen.

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

$C_{17}H_{33}COOH$.

Kommt als Triglyzerinester in den Fetten vor (**Oleïn**). Das Oleïn ist flüssig und bildet den Hauptbestandteil der flüssigen Fette (§ 49), z. B. des Olivenöls. Durch Verseifen wird aus dem Oleïn die Oelsäure hergestellt. Farbloses Oel.

Ihr Natriumsalz ist die Venetianische Seife.

Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ im Leinöl. Rizinusoelsäure $C_{18}H_{34}O_3$ bildet als Glyzerinester das Rizinusoel.

Mehrwertige Alkohole.

§ 63.

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

Glykol CH_2OH

CH_2OH.

Aus Aethylenbromid und kohlensaurem Kali (Oxydationsprodukte s. § 27, 28).

§ 64.

Ein dreiwertiger Alkohol ist das **Glyzerin**

$$CH_2OH \,.\, CHOHCH_2OH.$$ $C_3H_5(OH)_3$

Vorkommen: Als Ester in den Fetten.

Synthese: Nach ganz normaler Reaktion aus Propyltrijodid:

$$CH_2JCHJCH_2J + 3H_2O$$
$$= CH_2OH \,.\, CHOHCH_2OH + 3HJ.$$

Darstellung: durch **Verseifung der Fette** mit Schwefelsäure. Dann findet sich das Glyzerin als Schwefelsäureester in der Lösung. Dieser wird durch Kochen mit Kalk zerlegt, der schwefelsaure Kalk abfiltriert und das Glyzerin mit Wasserdampf überdestilliert und gereinigt. Eine andere Darstellung ist Spaltung der Fette durch das Enzym des Rizinussamens (§ 49).

Eigenschaften: Farblose zähe Flüssigkeit, erstarrt in der Kälte. Rein süsser Geschmack, ungiftig. Löst sich nicht in Aether, ist aber in jedem Verhältnis mit Alkohol und Wasser mischbar.

Verwendung: Das Glyzerin wird im Grossbetriebe hergestellt und findet mannigfache Verwendung:

Als Zuckersurrogat zu Liqueuren, Kunstweinen etc. Wegen seiner Eigenschaft, nicht einzutrocknen, zu Stempelfarben und, mit Leim gemischt, zu Buchdruckwalzen; zum Schutz gegen das Einfrieren von Gasmessern. Ferner zu Seifen, als Heilmittel, vor allem aber zur Darstellung von Nitroglyzerin und in der Farbstofftechnik. Am wichtigsten sind die Ester, die das Glyzerin als dreiwertiger Alkohol bildet.

§ 65.

Ester der Salpetersäure.

Nitroglyzerin = Glyzeryltrinitrat

$$C_3H_5 \begin{cases} ONO_2 \\ ONO_2 \\ ONO_2. \end{cases}$$

Darstellung: Aus Glyzerin, conc. Schwefelsäure und Salpetersäure.

Eigenschaften: Farbloses Oel, in Wasser unlöslich. Giftig. Verbrennt ohne Explosion, explodiert aber bei Stoss oder Schlag aufs heftigste.

Verwendung: Man lässt es von Kieselguhr (Infusorienerde) aufsaugen. Dann bildet es das sogenannte **Dynamit**, das gegen Stoss unempfindlich ist und nur durch Knallquecksilber (das Quecksilbersalz der Knallsäure $C_2N_2O_2H_2$) zur Explosion gebracht werden kann.

Dynamit = Nitroglycerin + Kieselguhr

§ 66.

Vier- und höherwertige Alkohole.

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

Fünfwertige Alkohole. Pentite.

$C_5H_7(OH)_5$. Es gibt verschiedene stereomere Pentite:

Arabit aus der zugehörigen Arabinose durch Reduktion (r-Arabit und l-Arabit, optisch aktiv).

Xylit analog aus Xylose.
Adonit analog aus Ribose kommt auch in der Natur vor: } (Fischer).

Sechswertige Alkohole. $C_6H_8(OH)_6$.

Mannit hauptsächlich im Saft der Mannaesche Fraxinus ornus, der Manna. Entsteht durch Reduktion von Fruchtzucker und bei der „schleimigen Gärung" aus Traubenzucker.

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

Ihm stereomer:

Sorbit. In den Vogelbeeren; durch Reduktion von Traubenzucker.

Dulcit. Vielfach in der Natur. Durch Reduktion von Galaktose oder von Milchzucker (Laktose).

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, Mannononit von E. Fischer synthetisch hergestellt.

Ein zweiwertiger Aldehyd ist das

Glyoxal, $\begin{array}{l} COH \\ | \\ COH \end{array}$

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

$$\begin{array}{l} CH<\begin{array}{l}OH\\CN\end{array} \\ | \\ CH<\begin{array}{l}OH\\CN\end{array} \end{array}$$

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

§ 67.

Kompliziertere Aminoverbindungen.

Die mehrsäurigen Amine haben mehrere NH_2-Gruppen. Entstehen aus den Chlorprodukten durch Ammoniak. Die höheren entstehen bei der Fäulnis der Eiweissstoffe z. B. Putrescin, (Tetramethylendiamin) $NH_2(CH_2)_4NH_2$ und Kadaverin (Pentamethylendiamin) $NH_2(CH_2)_5NH_2$.

$$\begin{array}{l} CH_2 - NH_2 \\ | \\ CH_2 - NH_2 \end{array} \quad \text{Aethylendiamin.}$$

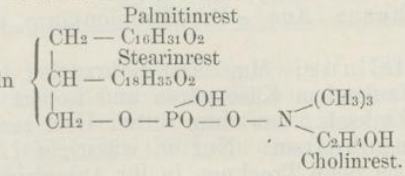
Im menschlichen Organismus finden sich Cholin, Trimethyloxaethylammoniumhydrat: (§ 44) Additionsprodukt von Trimethylamin und Glykol:

$$N<\begin{array}{l}(CH_3)_3\\CH_2 . CH_2OH\\OH\end{array}$$

in der Galle. In einer esterartigen Verbindung mit Glyzerinphosphorsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure

bildet es das Lecithin, das im Eidotter, im Gehirn vorkommt.

Ich setze für solche, die sich dafür interessieren, die wahrscheinliche Konstitutionsformel hierher:



Ein Produkt, das aus dem Cholin durch Wasserabspaltung entsteht, ist das Neurin, ein heftiges Leichengift (Ptomaïn).

Taurin, Aminoaethylsulfosäure,

$$\begin{array}{l} CH_2 . NH_2 \\ | \\ CH_2 . SO_3H \end{array}$$

an Cholsäure gebunden als Taurocholsäure in der Galle.

§ 68.

Alkoholsäuren.

Die Alkoholsäuren oder Oxysäuren vereinigen die Charaktere einer Säure mit denen eines Alkohols. Sie entstehen ganz normalerweise aus den Chlorprodukten 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).

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{array} + 2O = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O$$

Oxypropionsäuren; Milchsäuren:

a) α-Oxypropionsäure, **gewöhnliche Milchsäure**, Aethylidenmilchsäure,

$$CH_3 CHOH . COOH.$$

Vorkommen: In saurer Milch, sauren Gurken,

im Sauerkraut, im Magensaft; sie entsteht dort durch Gärung von Kohlehydraten bei Gegenwart von Eiweissstoffen, vermittelt durch verschiedene Bazillen z. B. Bacillus acidi lactici (§ 80).

Synthese: Aus α-Brompropionsäure durch Alkalien.

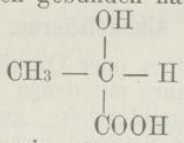
Darstellung: Man lässt Rohrzucker bei Gegenwart von faulendem Käse gären und isoliert die Milchsäure als Zinksalz, das dann durch H_2S zerlegt wird.

Eigenschaften: Nur in wässriger Lösung bekannt, da sie beim Trocknen in ihr Anhydrid übergeht. Geht bei der Oxydation als sekundäre Alkoholsäure in eine Ketonsäure über,

$$CH_3CHOH\,.\,COOH + O = CH_3CO\,.\,COOH + H_2O,$$

und zwar in eine α-Ketonsäure, die **Brenztraubensäure**, die auch durch trockene Destillation von Traubensäure entsteht. Die konzentrierte Lösung von Milchsäure wirkt energisch ätzend.

Die Milchsäure enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, da ihr Kohlenstoffatom vier verschiedene Gruppen gebunden hat:



folglich gibt es zwei stereomere Modifikationen. Die gewöhnliche Milchsäure ist ein Gemisch beider; man kennt aber auch die rechtsdrehende Modifikation, die sog. Fleischmilchsäure oder Paramilchsäure, die im Tierkörper sich findet, und auch die „Links"milchsäure, die aus der inaktiven durch einen bestimmten Bacillus entsteht.

Die Milchsäuregärung wird durch eine ganze Reihe von Bakterien verursacht, die aus Zuckern Milchsäure bilden, vor allem B. acidi lactici. Sie entsteht aber nach den neueren Ansichten auch bei der alkoholischen Gärung durch Hefe als Zwischenprodukt zwischen Zucker und Alkohol. Die Umwandlung von Zucker in Milchsäure durch ein Ferment spielt ver-

mutlich auch bei der Umwandlung des Zuckers im normalen Stoffwechsel der Tiere eine grosse Rolle.

b) β-Oxypropionsäure, Aethylenmilchsäure, Hydrakrylsäure:

$$CH_2OH . CH_2 . COOH$$

aus β-Brompropionsäure, geht durch Wasserabspaltung in Akrylsäure über.

β-Oxybuttersäure $CH_3 . CHOH . CH_2 . COOH$. als wichtiger Harnbestandteil bei schwerer Zuckerkrankheit. Geht bei der Oxydation in Azetessigsäure über, $CH_3 . CO . CH_2 . COOH$, die ebenfalls im diabetischen Harn vorkommt.

§ 69.

Aminosäuren

sind sehr wichtig als Spaltprodukte der Eiweisssubstanzen (s. § 100). Man findet dabei ausser Glykokoll (§ 47) noch:

Aminopropionsäure (Alanin), nebst ihrem Phenylderivat (Phenylalanin).

Aminovaleriansäure,

Aminokapronsäuren (**Leuzin** und Isoleuzin).

ferner auch Diaminosäuren:

Diaminovaleriansäure (Ornithin),

Diaminokapronsäure (**Lysin**).

Ein kompliziertes Derivat des Ornithins ist das Arginin.

Auch Aminoderivate zweibasischer Säuren finden sich bei der Eiweissspaltung. (s. § 71).

Eine Aminomilchsäure ist das Serin, ebenfalls ein Eiweissspaltprodukt.

$$CH_2NH_2 . CHOH\ COOH$$

Analog das Cysteïn, Aminothiomilchsäure, $CH_2 . NH_2 . CHSH . COOH$. Sein Abkömmling ist das Cystin, ein wichtiges, schwefelhaltiges Eiweissspaltprodukt,

$$\begin{array}{c} NH_2 . CH_2 . CH . COOH \\ | \\ S \\ | \\ S \\ | \\ NH_2 . CH_2 . CH . COOH. \end{array}$$

§ 70.

Zweibasische Säuren.

Oxalsäure $\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH. \end{array}$

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

Synthesen: 1) aus ihrem Nitril, dem Cyan: $(CN)_2$, durch Verseifung.

2) aus den zugehörigen primären Alkoholen durch Oxydation:

a) aus dem Glykol,

b) aus der Glykolsäure.

Darstellung: Durch Erhitzen von Zucker oder anderen Kohlehydraten mit Salpetersäure 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

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOK \end{array}$$

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

Kalziumsalz in Pflanzen.

Ferrokaliumoxalat in der Photographie (Oxalatentwickler).

Ester: $\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOH \end{array}$ Aethyloxalsäure.

$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$ Oxalsäureäthylester.

Amide: $\begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$ Oxaminsäure.

$\begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{array}$ Oxamid. Geht durch Phosphorsäureanhydrid in Cyan über.

§ 71.

Malonsäure. $CH_2 < \begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array}$

Vorkommen: in den Runkelrüben.

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

$$CH_2 < \begin{array}{l} CN \\ COOH \end{array} + 2H_2O = CH_2 < \begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array} + NH_3.$$

Bernsteinsäure. $\begin{array}{l} CH_2 . COOH \\ | \\ CH_2 . COOH. \end{array}$

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

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

$$\begin{array}{l} CH_2 . CN \\ | \\ CH_2 . CN \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2 . CN \\ | \\ CH_2 . COOH. \end{array}$$

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

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

$$\begin{array}{l} CH_2CO \\ CH_2CO \end{array} > O$$

Aminobernsteinsäure, Asparaginsäure:

$$\begin{array}{l} CH . (NH_2) . COOH \\ | \\ CH_2 . COOH \end{array}$$

ist ein wichtiges Spaltungsprodukt der Eiweisskörper. Isomer damit:

Succinaminsäure:

$$\begin{array}{l} CH_2 . CONH_2 \\ | \\ CH_2 . COOH. \end{array}$$

Aminosuccinaminsäure, **Asparagin**

$$\begin{array}{l} CH < \begin{matrix} NH_2 \\ CONH_2 \end{matrix} \\ | \\ CH_2 . COOH \end{array}$$

findet sich sehr verbreitet im Pflanzenreiche, z. B. in jungen Schösslingen, im Spargel, oft in grossen Mengen.

Höhere Homologe der Bernsteinsäure sind:

Brenzweinsäure $\begin{array}{l} CH_3CHCOOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$

durch trockene Destillation von Weinsäure.

Glutarsäure $CH_2 < \begin{matrix} CH_2COOH \\ CH_2COOH \end{matrix}$

durch Verseifung des Trimethylendicyanides. Aminoglutarsäure, Glutaminsäure, Eiweissspaltungsprodukt.

§ 72.

Zweibasische Oxysäuren.

Oxymalonsäure, Tartronsäure.

$$CHOH < \begin{matrix} COOH \\ COOH. \end{matrix}$$

Oxybernsteinsäure, **Aepfelsäure.**

Vorkommen: In vielen unreifen Früchten.

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

Dioxybernsteinsäure, **Weinsäure.** Acidum tartaricum.

$$\begin{array}{l} CHOH . COOH \\ | \\ CHOH . COOH. \end{array}$$

Enthält 2 asymmetrische Kohlenstoffatome, woraus sich das Vorhandensein von 4 Stereomeren ergibt. Diese sind:

1) Rechtsweinsäure.
2) Linksweinsäure.
3) Deren Gemisch, die Traubensäure.
4) Die inaktive oder Mesoweinsäure.

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**.

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.[1]) Lässt sich durch Kristallisation und Gärung wieder in Rechts- und Linksweinsäure zerlegen. 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.

§ 73.

Mehrwertige zweibasische Alkoholsäuren.

Trioxyglutarsäure $COOH(CHOH)_3COOH$ entsteht aus den Pentiten und den ihnen entsprechenden Pentosen (§ 79) durch Oxydation.

1) Daher rührt für alle diese optisch inaktiven Gemische der Name „racemische“ Form.

Zuckersäure aus Sorbit und Traubenzucker,
Mannozuckersäure aus Mannit und Mannose,
Schleimsäure aus Dulzit und Galaktose,
Taloschleimsäure aus Talit, Talose,
durch Oxydation. Alle von der Formel

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ COOH. \end{array}$$

§ 74.

Drei- und mehrbasische Säuren.

Zitronensäure, Ac. citricum.

$$\begin{array}{c} CH_2 - COOH \\ | \\ C(OH)COOH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{array}$$

Vorkommen. In vielen Früchten: Zitronen, Preisselbeeren etc.

Darstellung. Aus Zitronensaft mittelst des Kalziumsalzes.

Grosse rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser.

Kalziumsalz in kochendem Wasser schwer löslich.

Zitronensäure ist dreibasisch, da sie drei Karboxyle enthält.

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

$$\begin{array}{c} CH < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \\ | \\ CH < \begin{matrix} COOH \\ COOH. \end{matrix} \end{array}$$

So ist man bis zu vierzehnbasischen Säuren gelangt.

§ 75.

Ungesättigte zweibasische Säuren.

Fumarsäure und **Maleïnsäure.**

$C_2H_2(COOH)_2$ entstehen bei der Destillation der Aepfelsäure durch Wasserabspaltung. Sie sind stereomer.

axialsymmetrisch

$$\begin{array}{ccc} HC.COOH & & HC.COOH \\ \| & & \| \\ COOHC.H & & HC.COOH \end{array}$$

Fumarsäure „anti“Form — Maleïnsäure „syn“Form

plansymmetrisch

Fumarsäure hat also die axialsymmetrische oder „anti“Form (§ 6), Maleïnsäure die plansymmetrische oder „syn“Form. Letztere gibt wegen der Nähe der beiden Karboxyle ein Anhydrid, erstere nicht. Entstehen auch aus Monobrombernsteinsäure durch Bromwasserstoffabspaltung. Gehen **beide** durch Reduktion in Bernsteinsäure über (Auflösung der doppelten Bindung).

Harnsäuregruppe.

§ 76.

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

$$CO<\begin{matrix} NH_2 \\ NHCOCH_3 \end{matrix}$$ Azetylharnstoff.

Besonders wichtig sind die Körper, die sich aus einer Kondensation (§ 8) von Harnstoff mit zweibasischen Säuren ableiten, die sogenannten Ureïde. Treten hier 2 Moleküle Harnstoff in Reaktion, so entstehen Diureïde.

Oxalylharnstoff, Parabansäure

$$\begin{array}{l} CO-NH \\ | \qquad\quad > CO \\ CO-NH \end{array}$$

aus Harnstoff und Oxalsäure durch Kondensation:

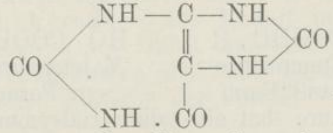
$$\begin{array}{l} CO\,\boxed{OH} \quad \boxed{NH_2} \\ | \qquad + \qquad > CO \\ CO\,\boxed{OH} \quad \boxed{NH_2} \end{array} = \begin{array}{l} CO-NH \\ | \qquad\quad > CO + 2H_2O \\ CO-NH \end{array}$$

analog: **Alloxan.** Mesoxalylharnstoff, aus der Mesoxalsäure:

$$CO<\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + \begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix}> CO = \begin{array}{l} \diagup CO-NH \\ CO \qquad\qquad > CO \\ \diagdown CO-NH \end{array}$$

entsteht aus Harnsäure durch Salpetersäure (Oxydation).

Harnsäure $C_5H_4N_4O_3$ ist ein Diureïd.



Vorkommen: Im Harn, besonders der Vögel, dessen Hauptbestandteil sie bildet. (**Guano**: Massenhafte Ablagerungen von Vogelexkrementen auf einigen Inseln des Stillen Ozeans. Sehr wertvolles Düngmaterial.) Ferner in Schlangenexkrementen, Blut und Muskelsaft der Fleischfresser. Bildet Blasensteine und Ablagerungen in den Gelenken bei der Gicht.

Synthese: Aus Glykokoll und Harnstoff.

Darstellung: Aus Schlangenexkrementen und Guano durch Natronlauge, Reinigen des Natronsalzes und Zersetzen mit Salzsäure.

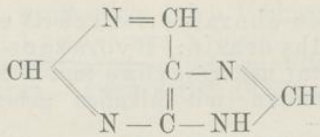
Eigenschaften: Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Bei der Oxydation wird sie in Alloxan (s. o.) und Harnstoff gespalten (Hydrolyse). Wird durch Erhitzen mit Salpetersäure und Uebergiessen mit Ammoniak in Murexid, saures purpursaures Ammonium übergeführt. Goldgrüne Prismen, in Wasser mit prachtvoll pupurroter Farbe löslich. Früher sehr geschätzter Farbstoff, vorzügliche Reaktion auf alle Harnsäurederivate **(Murexidprobe).**

Xanthin aus Guanin durch salpetrige Säure: im Harn. Dimethylxanthin: **Theobromin.** Im Kakao, Tee und Kaffee, darin auch Trimethylxanthin: **Kaffeïn** oder Theïn. Vor kurzem von E. Fischer synthetisch dargestellt. Theobrominderivate sind sehr geschätzte harntreibende Heilmittel (Diuretika) z. B. Diuretin, Agurin etc. Kaffeïn ist ein Herzmittel.

Guanin. Im Harn besonders der Schweine. Xanthin, Guanin, Adenin, Hypoxanthin etc. sind Spaltungsprodukte der Nukleïne, der wesentlichen Bestandteile der Zellkerne.

Allantoin, in der Allantoisflüssigkeit.

Alle Harnsäurederivate leiten sich von dem von Emil Fischer dargestellten **Purin** ab, das die Formel



besitzt. Harnsäure ist nach dieser Anschauung Trioxypurin, Xanthin Dioxypurin, Guanin Aminooxypurin, Hypoxanthin Oxypurin und Adenin Aminopurin. Durch diese Arbeiten Emil Fischers ist das so verwickelte Gebiet völlig aufgeklärt.

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 $C_6H_{12}O_6$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$. Die ersteren nennt man auch Monosaccharide, die anderen Disaccharide. Ueber die Konstitution der anderen Kohlehydrate, der Stärke und der Zellulose, herrscht noch gänzliches Dunkel.

§ 77.

Pinner S. 167.

Die Zucker.

I. Monosen
II. Polyosen
a) 2 Monosen − H_2O = Bisen Disaccharid
b) 3 " − $2H_2O$ = Trisen

Monosaccharide.

Man bezeichnet die Zucker nach der Zahl der in ihnen enthaltenen Kohlenstoffe als Triose, Tetrose, Pentose, Hexose bis Nonose.

Alle Zucker sind entweder **Oxyaldehyde: Aldosen,** oder **Oxyketone: Ketosen.**

Sie reduzieren, z. B. Fehlingsche Lösung (§ 72 und 57) unter Ausscheiden von Kupferoxydul.

Umwandlung der Aldosen in Ketosen: Durch Reduktion der Aldosen auf Zinkstaub u. Essigsäure.
" " Ketosen " Aldosen: " " der Ketose d. Negat. vorhandenen Alkohol zu bilden, die durch Reduktion zu Lacton und Sorbit. Sorbit gibt bei der Reduktion die Aldose.

Mit Hydroxylamin geben die Zucker Oxime. Mit Hilfe dieser Reaktion kann man aus Zucker der C_6-Reihe Zucker der C_5-Reihe (Arabinose) darstellen.

Sie geben charakteristische Verbindungen mit Phenylhydrazin: Hydrazone (mit 1 Mol. Phenylhydrazin) und Osazone (mit 2 Molekülen).

Methylphenylhydrazin gibt nur mit Ketosen: Osazone

Beim Erhitzen mit Alkalien geben sie braune Produkte.

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

§ 78.

Triose.

Durch Oxydation von Glyzerin entsteht Glyzerinaldehyd

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COH \end{array}$$

vermengt mit seinem Isomeren:

Dioxyazeton

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Dies Gemisch, das man Glyzerose nennt, reagiert wie ein echter Zucker (gibt ein Osazon). Polymerisiert sich sehr leicht zu einem Zucker mit 6 Kohlenstoffatomen (Fischers Synthese).

Tetrose. Erythrose. Aus Erythrit durch Oxydation.

§ 79.

Pentosen 4 Kohlen mit verd. HCl oder H_2SO_4 = Furfurol, das auf Anilin + HCl einen roten Farbstoff bildet!

Pentosen. $CH_3OH(CHOH)_3COH$. Sind nicht gärungsfähig. **l-Arabinose** aus Gummi arabicum durch Kochen mit Schwefelsäure. Sie dreht rechts, ist aber trotzdem als l-Arabinose zu bezeichnen, weil ihr Blausäureadditionsprodukt (§ 18) bei der Verseifung l-Mannonsäure und l-Glukonsäure liefert, zwei stereomere Säuren, die links drehen.

r-Arabinose aus Traubenzucker herzustellen, dreht links.

Das Gemisch beider gibt i-Arabinose.

Xylose aus Holzgummi, Stroh, Jute, durch Schwefelsäure.

Ribose, synthetisch durch Umlagerung aus Arabinose, desgl. Lyxose aus Xylose.

Rhamnose, in verschiedenen Pflanzen, ist eine Methylpentose: $CH_3(CHOH)_4COH$, desgl. Fukose im Seetang.

Pentosen kommen im Harn vor (Arabinose). Bilden sich aus den Nukleoproteïden der Zellkerne bei der Spaltung (Xylose).

Zu den Pentosen sind die zugehörigen Alkohole die Pentite (§ 67), 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. Die folgende Tabelle möge dies erläutern:

CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	$COOH$
$(CHOH)_3$	$(CHOH)_3$	$(CHOH)_3$	$(CHOH)_3$
CH_2OH	COH	$COOH$	$COOH$
Arabit	Arabinose	Arabonsäure	Trioxyglutarsäure.

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ (CHOH)_3 \\ | \\ COH \end{array} + HCN = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ (CHOH)_3 \\ | \\ CH < \begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix} \end{array} = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ (CHOH)_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

Arabinose — Cyanhydrin — Mannonsäure.

§ 80.

Hexosen.

Die Hexosen sind Zucker mit sechs Kohlenstoffatomen. Sie entstehen durch Spaltung (Hydrolyse) aus den Kohlehydraten der Rohrzucker- und Stärkegruppe.

Die wichtigste Eigenschaft einiger Hexosen ist ihre Gärfähigkeit.

Man versteht unter **Gärung** eine langsame, meist unter Gasentwickelung vor sich gehende Zersetzung orga-

nischer Substanzen. Die eigentliche, alkoholische Gärung wird bewirkt durch ein Ferment, die Zymase, das im allgemeinen fest an die Zellen der Hefe gebunden bleibt und nur durch sehr energische Einwirkung, nämlich Auspressen unter 400—500 Atmosphären Druck, aus ihnen herauszubekommen ist (E. Buchner). Die anderen Gärungen der Kohlehydrate werden durch ähnliche Fermente aus Pilzen und Bakterien oder diese selbst bewirkt.

Die Gärungen der Hexosen sind hauptsächlich viererlei Art:

1. Die weinige, alkoholische Gärung durch Hefe. Liefert Aethylalkohol (§ 40). Sie wird auch durch Schimmelpilze (Mucorarten) ausgelöst.

2. Die Milchsäuregärung durch Bacillus acidi lactici u. A. Im Organismus bildet sich Milchsäure auch im Verdauungskanal, z. B. durch Bacterium coli (s. a. Milchsäure.)

3. Die Buttersäuregärung durch Clostridium butyricum, nur unter Ausschluss von Sauerstoff; z. B. bei der Fäulnis.

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

Doch gären nur die „Rechts"Verbindungen, also auch die linksdrehende Fruktose. Aus racemischen Formen (§ 72) verzehren die Gärungszellen die r-Form, so dass nur die l-Form zurückbleibt. Auf diese Weise gelangt man häufig von den inaktiven racemischen Formen zu den linksdrehenden, z. B. bei der Weinsäure.

Man unterscheidet folgende Hexosen:

1. Die aus Akroleïndibromid

$$CH_2BrCHBrCOH$$

durch Barytwasser, oder aus Glyzerose synthetisch erhaltene Akrose (§ 78).

2. Aldosen:

Glykose (Traubenzucker), auch Dextrose genannt.
Mannose.
Galaktose.
Talose.
Idose.
Gulose.

3. Ketosen:

Fruktose, Fruchtzucker (auch Lävulose genannt).

Sorbose.

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

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

$$CH_2OH(CHOH)_4CH < \begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix}$$

$$CH_2OH(CHOH)_4CHOHCOOH,$$

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

Bei der Oxydation geben die Hexosen erst durch Oxydation der Aldehydgruppe die Hexonsäuren und durch weitere Oxydation auch der primären Alkoholgruppe zweibasische Säuren, Zuckersäure etc. (§ 73).

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

$$\underset{\text{Aldose}}{CH_2OH(CHOH)_4COH} + H_2N \,.\, NHC_6H_5$$

$$= \underset{\text{Aldosehydrazon}}{CH_2OH(CHOH)_4CH : N \,.\, NHC_6H_5} + H_2O$$

Auch Hydrazone (Aldose u. Ketose) sind unbekannt!

$$\underset{\text{Ketose}}{CH_2OH(CHOH)_3CO \,.\, CH_2OH} + NH_2NHC_6H_5$$

$$= \underset{\text{Ketosehydrazon.}}{CH_2OH(CHOH)_3C \,.\, CH_2OH \atop \vdots \atop N \,.\, NHC_6H_5}$$

Osazone.

Lässt man noch ein Molekül Phenylhydrazin auf die Hydrazone einwirken, so wird die der zuerst angegriffenen benachbarte Atomgruppe ebenfalls in Mitleidenschaft gezogen, indem sie zunächst oxydiert wird (durch den Sauerstoff der Luft), und dann auch mit Phenylhydrazin reagiert:

$$\underset{\text{Aldosehydrazon}}{CH_2OH(CHOH)_3CHOHCH : N \,.\, NHC_6H_5} + O$$

wird erst zu

$$R^{1)}COCH : N . NHC_6H_5 + H_2O,$$

dann unter Einfluss von noch 1 Mol. Phenylhydrazin:

$$\begin{array}{l} RCO \\ | \\ CH \\ : \\ N . NHC_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} RC : N . NHC_6H_5 \\ | \\ CH : N . NHC_6H_5 \end{array}$$

Osazon

Jetzt unterwerfen wir ein Ketosehydrazon derselben Operation (R sei wieder $CH_2OH . (CHOH)_3$):

$$\begin{array}{l} RC : N . NHC_6H_5 \quad \text{(Ketosehydrazon)} + O \\ | \\ CH_2OH \\ = RC : N . NHC_6H_5 \\ | \\ COH \qquad\qquad + H_2N . NHC_6H_5 = \\ = \\ RC : N . NHC_6H_5 \\ | \\ CH : N . NHC_6H_5. \end{array}$$

Osazon.

Aldosazon u. Ketosazon sind gleich!

Beide Osazone, sowohl das Aldosazon, wie das Ketosazon sind gleich, 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.

f. 8. 85.

d.-Glykose. Traubenzucker, Dextrose.

$$C_6H_{12}O_6 + H_2O.$$

Zuerst von Marggraf rein hergestellt.

Vorkommen: Im Saft vieler Früchte, neben Fruktose. Pathologisch im Harn.

Bildung: Aus Stärke und Rohrzucker durch Hydrolyse. Zwischenprodukt bei der Darstellung aus Stärke sind die sogenannten Dextrine.

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

Synthese: (E. Fischer) Acroleïnbromid — α-Acrose

1) R bedeute $CH_2OH(CHOH)_3$ —.

(s. o.) — Acrosazon — Fruktose. Diese reduziert zu Mannit, dieser oxydiert zu Mannose — Mannonsäure — diese umgelagert (durch Kochen mit Chinolin) in Glukonsäure, diese reduziert zu Glykose.

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

Mit Hefe gärt er, d. h. er verwandelt sich unter Kohlensäureentwickelung 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.

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

i-Glykose. Gemisch beider.

Stereomer mit Traubenzucker sind:

d-Mannose. Findet sich im Steinnusssamen. Entsteht durch Reduktion von Mannonsäure und Oxydation von Mannit.

l-Mannose ganz analog.

i-Mannose. Gemisch beider.

Galaktose. Aus Milchzucker durch Hydrolyse.

Strukturisomer sind die Ketosen:

d-Fruktose. $CH_2OH(CHOH)_3CO . CH_2OH$.

Aus Rohrzucker neben d-Glykose. Findet sich in den Früchten. Aus der Glykose über das Osazon synthetisch (s. o.). Linksdrehend. Gewonnen meist aus Inulin (einem in Georginen und Zichorien vorkommenden Kohlehydrat) durch verdünnte Säuren.

l-Fruktose, Rechtsdrehend!

i-Fruktose höchstwahrscheinlich identisch mit der aus Glyzerose entstehenden α-Acrose (s. o.).

Sorbose in Vogelbeeren.

Höhere Zucker.

Glukoheptose $CH_2OH(CHOH)^5COH$ aus Glykose durch Blausäure und Reduktion der entstandenen Glukoheptonsäure, ebenso aus dieser Glukooktose und aus dieser wieder Glukononose (E. Fischer).

§ 81.

Disaccharide.

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

Binden:
- **Rohrzucker** (aus d-Glykose und d-Fruktose)
- **Milchzucker** (aus d-Glykose und Galaktose)
- Maltose, Isomaltose } aus 2 Mol. d.-Glykose.

Rohrzucker (Sacharose).

Vorkommen: Im Safte vieler Pflanzen, namentlich im Zuckerrohr und der Runkelrübe.

Darstellung: Aus Zuckerrohr durch Auspressen und Eindampfen des Saftes bis zur Kristallisation. Aus Runkelrüben durch Auslaugung, Behandlung mit Kalk oder Strontian, Ausfällen des Kalkes mit Kohlensäure, Kochen mit Tierkohle, Filtrieren und Eindampfen.

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 Schmelzen Karamel. Dreht rechts. Das durch Hydrolyse (z. B. durch Invertase) aus ihm erhaltene Gemenge von d-Glykose und d-Fruktose dreht links, weil die mit der d-Glykose in gleicher Menge entstehende d-Fruktose stärker links dreht, als die d-Glykose rechts. Man bezeichnet daher diese Reaktion als Inversion (Umkehrung) und den entstandenen Zucker als Invertzucker.

Maltose. Malzzucker. Entsteht durch das Enzym Diastase aus Stärke, die dabei in Maltose und Dextrine zerfällt. Maltose reduziert Fehlingsche Lösung und zerfällt bei der Hydrolyse in 2 Mol. d-Glykose.

Isomaltose wurde erst von Fischer dargestellt und dann im Bier gefunden. Gärt schlecht. Findet sich in Bier, dessen Nachgärung sie verursacht und dessen Geschmack sie mit zu bedingen scheint. Nachgewiesen durch ihr Phenylosazon.

Milchzucker, Laktose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Findet sich in der Milch und in der Amniosflüssigkeit der Kühe. Dargestellt aus süssen Molken. Reduziert Fehlingsche Lösung. Zerfällt bei der Hydrolyse in Galaktose und d-Glykose.

Tierische Milch.

Die tierische Milch ist eine Emulsion von Fetttröpfchen in einer Flüssigkeit, die Salze, Eiweissstoffe, (zum grössten Teile ein Nukleoalbumin [§ 100], das man Kaseïn nennt) und Milchzucker (ca. 4,5 %) enthält. Von dem emulgierten Fett rührt das trübe Aussehen. 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 Kaseïn und bildet den Käse. Der Rückstand ist die Molke.

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.

Kondensierte Milch ist Milch, die mit 80 gr. Rohrzucker auf das Liter versetzt, auf 1/5 des ursprünglichen Volums eingekocht, heiss in Blechbüchsen gebracht und fest verlötet wird.

Kefyr ist eine pepton- und alkoholhaltige Milch, die durch eine besondere Gärung (Kefyrpilze) bereitet wird.

Käse. Man unterscheidet Fettkäse und Magerkäse. Zu ersterem benutzt man die Milch mit dem Rahm, zu letzterem entrahmte Milch.

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

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

§ 82.

Polysaccharide. Zellulosegruppe.

$(C_6H_{10}O_5)x$

Die Körper dieser Gruppe sind meist amorph, geschmacklos, im Alkohol unlöslich. Sie sind eben-

Unfall? Anhydride der Zucker!

Glycosen: Stärke, (Dextrin) Cellulose, Inulin, Glycogen.

falls als Anhydride der Zucker zu betrachten, meist optisch aktiv. Jod gibt meist charakteristische Reaktionen.

Stärke, Amylum. In allen assimilierenden Pflanzen. Bildet sich durch Vermittelung des Chlorophylls aus der aufgenommenen Kohlensäure. Kleine weisse Körnchen von konzentrischer Schichtung. Sie bestehen aus Granulose mit einer Zellulosehülle. Beim Erwärmen mit Wasser springt die Hülle auf, und es entsteht Kleister. Stärke reduziert nicht Fehlingsche Lösung und kann nicht direkt gären, sondern muss stets vorher in Zucker umgewandelt werden, entweder durch Diastase, ein ungeformtes Ferment, das sie in Maltose und Dextrine spaltet (Malzbereitung aus Gerste für die Bierbrauerei [s. § 40]) oder durch Säuren, die Dextrine und d-Glykose erzeugen. Jod färbt Stärkekleister prachtvoll blau, die Farbe verschwindet beim Erwärmen, tritt aber beim Erkalten wieder auf. Sehr empfindliche Reaktion.

Zellulose ist in der Natur ausserordentlich verbreitet und sehr wichtig, da sie die Zellmembranen bildet. Filtrierpapier, Baumwolle, Holz bestehen zum grössten Teil aus Zellulose.

Im Tierreich findet sie sich nur bei den Tunicaten (Tunicin).

Man stellt sie dar durch aufeinanderfolgendes Auskochen von Filtrierpapier mit Kalilauge, Salzsäure, Wasser, Alkohol, Aether. Weisses amorphes Pulver, nur in ammoniakalischer Kupferoxydlösung (Schweitzers Reagens) löslich; wird daraus durch Säuren wieder gefällt.

Verdünnte Schwefelsäure spaltet sie in d-Glykose und Dextrin. Konzentrierte Schwefelsäure gibt das Amyloid, das mit Jod blau wird. Pergamentpapier ist Papier, das oberflächlich in Amyloid verwandelt ist.

Trinitro-cellulose

Schiessbaumwolle, Nitrozellulose entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Zellulose. Sehr energischer Explosivstoff.

Kollodium ist ein etwas weniger nitriertes Produkt, das in der Medizin und Photographie verwendet wird.

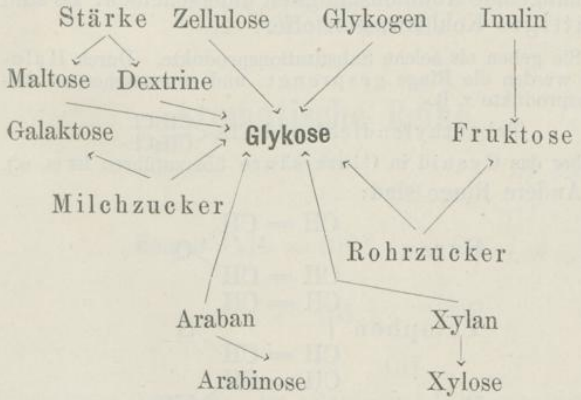
Papier. Ungeleimtes Papier ist reine Zellulose, dargestellt aus Lumpen oder Holzfasern. Mit Wasser zerstampft (Papierbrei), dann geformt und getrocknet. Schreibpapier ist mit Alaun geleimt.

Andere Polysaccharide sind Inulin (in Georginen), Glykogen (in der Leber, geht nach dem Tode in Glykose über).

Dextrin aus Stärke durch Diastase oder durch wenig verdünnte Salpetersäure. Es gibt verschiedene Dextrine. Erythrodextrin färbt sich mit Jod rot, Achroodextrin nicht. Wasserlösliche, klebrige Massen. Andere ähnliche Polysaccharide kommen noch in Samen vor z. B. Mannane, Galaktane, die die entsprechenden Zucker liefern, wenn sie gespalten werden.

Polysaccharide, die Pentosen enthalten, (Pentosane) sind z. B. das Xylan des Holzes und Strohes und das Araban, das sich im Gummi arabicum findet. Sie geben bei der Spaltung Xylose, resp. Arabinose.

Ueberblick über die Kohlehydrate.



Uebergang zur aromatischen Reihe.

§ 83.

Zwischen den Fettkörpern, die eine offene Kohlenstoffkette enthalten, und den vom sechsgliedrigen Benzolkern sich ableitenden aromatischen Körpern gibt es einige Uebergangsglieder:

Trimethylen
$$\begin{array}{ccc} CH_2 & — & CH_2 \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & CH_2 & \end{array}$$

Tetramethylen
$$\begin{array}{ccc} CH_2 & — & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & — & CH_2 \end{array}$$

Pentamethylen
$$\begin{array}{ccc} CH_2 & . & CH_2 \\ | & & \diagup\!\!\diagdown\ CH_2 \\ CH_2 & . & CH_2 \end{array}$$

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.

Trimethylendichlorid $CH_2 < \begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2Cl \end{matrix}$

das über das Cyanid in Glutarsäure überzuführen ist (s. o.).

Andere Ringe sind:

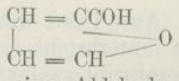
Furan
$$\begin{array}{ccc} CH & = & CH \\ | & & \diagup\!\!\diagdown\ O \\ CH & = & CH \end{array}$$

Thiophen
$$\begin{array}{ccc} CH & = & CH \\ | & & \diagup\!\!\diagdown\ S \\ CH & = & CH \end{array}$$

Pyrrol
$$\begin{array}{ccc} CH & = & CH \\ | & & \diagup\!\!\diagdown\ NH \\ CH & = & CH \end{array}$$

und noch einige andere.

Der Aldehyd des Furans, das Furol, entsteht beim Kochen von Pentosen mit HCl. Es hat die Formel



und alle Eigenschaften eines Aldehyds.

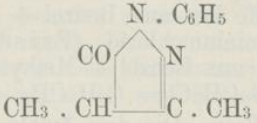
Das Thiophen findet sich im käuflichen Benzol und bildet den Benzolderivaten analoge Verbindungen, die diesen sehr ähnlich sind.

Pyrrol findet sich im Steinkohlen- und Knochenteer. Ein Tetrajodpyrrol ist das als Antiseptikum verwendete Jodol.

α-Pyrrolidinkarbonsäure (Prolin) ist ein Eiweissspaltprodukt.

Vom Pyrazol

leitet sich der wichtige Arzneistoff Antipyrin (Phenyldimethylpyrazolon) aus Phenylhydrazin + Azetessigester ab:

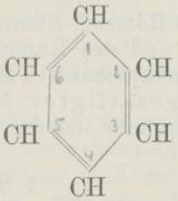


Aromatische Reihe.

§ 84.

1:2 = Ortho - Stellung
1:3 = meta - "
1:4 = para - "

Benzol C_6H_6 =



Vorkommen: Im Steinkohlenteer (nachgewiesen von Hofmann).

Synthese: Azetylen wird durch glühende Röhren geleitet:

$$3C_2H_2 = C_6H_6.$$

Darstellung: Aus Teer durch fraktionierte Destillation (man unterbricht die Destillation stetig in bestimmten Temperaturintervallen, und destilliert die entstandenen Portionen immer wieder einzeln, bis man schliesslich einen Teil des Gemenges konstant siedend bekommt).

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

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch. In Wasser unlöslich, brennt mit stark russender Flamme. Gutes Lösungsmittel für Fette etc. Das Benzol des Handels enthält stets Thiophen (§ 83) und wird deshalb durch Isatin und konzentrierte Schwefelsäure blau gefärbt.

Die Homologen des Benzols finden sich teils ebenfalls im Steinkohlenteer, teils werden sie synthetisch dargestellt. Man stellt die aromatischen Kohlenwasserstoffe her aus Benzol + Alkylchlorid mit Hilfe von Aluminiumchlorid (Friedel-Craftssche Reaktion). So aus Benzol + Methylchlorid:

$$C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5CH_3 + HCl.$$

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

Dimethylbenzole $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ (o, m, p)

ebenfalls im Teer.

Cymol, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}$ p. Methylnormalpropylbenzol, findet sich im Römisch-Kümmelöl. Ist die Stammsubstanz der Terpene und des Kamphers.

Ein Trimethylbenzol $C_6H_3(CH_3)_3$ ist das Mesitylen.

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

§ 85.

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 Oel, in Wasser unlöslich. Giftig. Wird in der Parfümerie (Mirbanöl) und in der Farbstoffchemie verwendet. Geht bei der Reduktion in saurer Lösung in Anilin über.

3 Dinitrobenzole $C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}$ geben bei der Reduktion die Diaminobenzole oder Phenylendiamine.

§ 86.

Anilin = Aminobenzol = oder Phenylamin

$C_6H_5NH_2$.

Vorkommen: im Steinkohlenteer und Knochenöl.

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

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

$$C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5NH_2 + 2H_2O.$$

Es wird aus dem Gemisch mit Wasserdämpfen übergetrieben.

Eigenschaften: Farblose, stark und unangenehm riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die an der Luft sich gelb färbt und schliesslich verharzt. 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-, Nitro-Anilin, und die, bei denen die Aminogruppe substituiert wird, z. B.

Methylanilin $C_6H_5NH(CH_3)$,

isomer mit den Toluidinen (Aminotoluolen),

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}$$

und dem Benzylamin $C_6H_5CH_2NH_2$.

Dimethylanilin $C_6H_5N(CH_3)_2$ isomer mit den Xylidinen (Aminoxylolen).

$$C_6H_3 < \begin{matrix}(CH_3)_2\\ NH_2.\end{matrix}$$

Diphenylamin $C_6H_5NHC_6H_5 = (C_6H_5)_2NH$ ist ein sekundäres aromatisches Amin (§ 28.)

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

Azetanilid, Antifebrin, $C_6H_5NHCO.CH_3$ aus Essigsäure und Anilin (Kondensation):

$$C_6H_5.NH_2 + CH_3COOH = C_6H_4NHCOCH_3 + H_2O.$$

Weisse Kristalle. Fiebermittel.

Aus salzsaurem Anilin und salpetriger Säure entsteht

Diazobenzolchlorid $C_6H_5N:NCl$,

nach der Gleichung:

$$C_6H_5NH_2HCl + NOOH = C_6H_5N:NCl + 2H_2O.$$

ebenso aus salpetersaurem Anilin Diazobenzolnitrat $C_6H_5N:N.NO_3$ etc.

Die Diazoverbindungen sind ausserordentlich reaktionsfähig. Sie geben mit Wasser die Phenole:

$$C_6H_5N:NCl + H_2O = C_6H_5OH + HCl + N_2,$$

mit Chlorkupfer die Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe, analog mit Bromkupfer.

Mit Cyankupfer die Cyanide oder Nitrile:

$$2C_6H_5N:NCl + Cu(CN)_2 = 2C_6H_5CN + 2N_2 + CuCl_2$$

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

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

$$C_6H_5N:NCl + 4H = C_6H_5NH.NH_2 + HCl.$$

Farbloses, an der Luft verharzendes Oel; giftig; stark reduzierend. Von grosser Wichtigkeit für die Erkenntnis der Aldehyde und Ketone, namentlich der Zucker, mit denen es sehr gut charakterisierte Verbindungen gibt. (Osazone).

Dient ferner zur Darstellung des **Antipyrins**, eines sehr wichtigen Fiebermittels, aus Phenylhydrazin und Azetessigester (§ 83).

Diphenylamin gibt mit salpetriger Säure Diphenylnitrosamin $(C_6H_5)_2N.NO$.

Triphenylamin $(C_6H_5)_3N$ bleibt durch salpetrige Säure unverändert.

Ein Derivat des Diphenylamins ist das **Methylenblau**, ein sehr wichtiger Farbstoff, dessen Leukobase (§ 97) ein Tetramethyldiaminothiodiphenylamin darstellt:

$$(CH_3)_2NC_6H_3\begin{matrix}NH\\ \diagup\ \diagdown\\ S\end{matrix}C_6H_3N(CH_3)_2.$$

§ 87.

Azoverbindungen

sind den Diazoverbindungen ähnlich, und sind gewissermassen als alkylierte Diazobenzole aufzufassen, indem die charakteristische — N : N — Gruppe beiderseitig mit Phenylresten verbunden ist. Sie entstehen durch vorsichtige Oxydation der primären Amine:

$$\begin{matrix}R_a\,^{1)}NH_2\\ R_a\,.\,NH_2\end{matrix} + 2O = R_a - N:N - R_a + 2H_2O,$$

oder durch Reduktion von Nitrobenzol in alkalischer Lösung.

Als Zwischenprodukt entsteht

Hydrazobenzol $C_6H_5NH—NH.C_6H_5$.

Azobenzol und seine Homologen sind zwar rot gefärbt, aber keine Farbstoffe; dazu werden sie erst durch Substitution:

Aminoazobenzol $C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\ N=N.C_6H_5\end{matrix}$

Oxyazobenzol $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\ N=NC_6H_5,\end{matrix}$

ebenso Diamino-, Dioxyazobenzol etc., besonders deren Sulfosäuren sind Farbstoffe, die sogenannten Azofarbstoffe.

Die Farbstoffe entstehen durch die sogen. „Kuppelung“ aus Diazokörpern und anderen aromatischen

1) R_a sei ein aromatisches Radikal: Phenyl C_6H_5, Tolyl C_7H_7 etc.

Stoffen, wobei die Diazogruppe sich in den Kern substituiert, z. B.

$$\underset{\text{Diazobenzolchlorid}}{C_6H_5N : NCl} + \underset{\text{Dimethylanilin}}{C_6H_5N(CH_3)_2}$$
$$= \underset{\text{Dimethylaminoazobenzol.}}{C_6H_5N : NC_6H_4N(CH_3)_2} + HCl$$

Methylorange ist das Natriumsalz der Dimethylaminoazobenzolsulfosäure; Bismarckbraun ist Triaminoazobenzol; Tropaeoline sind Oxyazobenzole etc.

§ 88.

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.

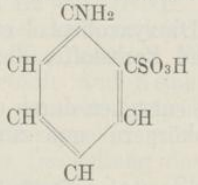
Benzolsulfosäure. $C_6H_5SO_3H$.

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

Benzoldisulfosäuren. $C_6H_4(SO_3H)_2$.

Die Sulfosäuren geben beim Schmelzen mit festem Kali die entsprechenden **Phenole**; mit Cyankalium trocken destilliert die Cyanide.

Sulfanilsäure, o-Aminobenzolsulfosäure.



aus Anilin und konz. Schwefelsäure.

§ 89.

Phenole. R_a OH.

Sind den tertiären Alkoholen der Fettreihe vergleichbar, haben aber stärker sauren Charakter.

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

Sie entstehen 1) aus den Sulfosäuren durch Kalischmelze: $R_aSO_3H + KOH = R_aOH + KSO_3H$. 2) aus den Diazokörpern durch Wasser.

Phenol, Karbolsäure C_6H_5OH.

Vorkommen: Im Steinkohlenteer.

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

Eigenschaften: Kristalle, bei 42° flüssig, schwer löslich in Wasser, (5%), aber durch wenig Wasser schon verflüssigt, eigentümlicher teerartiger Geruch, giftig. Wichtiges Antiseptikum und Desinfektionsmittel.

Fäulnisprodukt der Eiweisskörper, findet sich im Darm und wird an Schwefelsäure gebunden im Harn ausgeschieden.

Nachweis: Bromwasser gibt selbst in verdünnten Lösungen einen gelben Niederschlag von Tribromphenol:

$$C_6H_2 < \begin{matrix} Br_3 \\ OH. \end{matrix}$$

Eisenoxydsalze färben die Lösung violett.

Nitrophenole $C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ OH. \end{matrix}$

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol.

Durch Ueberschuss von Salpetersäure entsteht Trinitrophenol, **Pikrinsäure**

$$C_6H_2 < \begin{matrix} (NO_2)_3 \\ OH. \end{matrix}$$

Wichtiger gelber Farbstoff und Sprengstoff, besonders als Kalisalz, sehr giftig.

Methylphenole, Oxytoluole, Kresole,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix}$$

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

Kresolderivate werden vielfach in der Behandlung der Schwindsucht verwendet.

Thymol, wichtiges Antiseptikum, ist ein Methylisopropylphenol

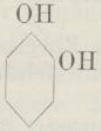
$$C_6H_3 < \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \\ OH. \end{matrix}$$

§ 90.

Zweiwertige Phenole

aus den Disulfosäuren und den Phenolsulfosäuren durch schmelzendes Kali.

Orthodioxybenzol, **Brenzkatechin.**

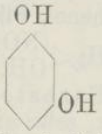


zuerst durch Destillation von Katechuharz (Mimosa Katechu) dargestellt, jetzt meist aus seinem Methylaether, dem

Guajakol $C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ OCH_3. \end{matrix}$

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

Metadioxybenzol, **Resorzin**



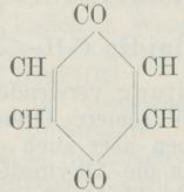
aus manchen Harzen durch Kalischmelze.

Weisse Prismen. Stark reduzierend. Antiseptisch. Gibt mit Phtalsäureanhydrid Fluoresceïn, aus dem durch Behandlung mit Brom der prachtvolle Farbstoff Eosin erzeugt wird (§ 95).

Paradioxybenzol, **Hydrochinon**

durch Oxydation der Chinasäure, geht durch Oxydation in

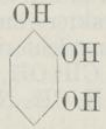
Chinon über. Chinon entsteht auch aus Anilin mit Chromsäure. Es hat die Formel



also die eines Diketones.

Dreiwertige Phenole.

Pyrogallol, Pyrogallussäure



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 etc.). Es entsteht dabei Furol, das sich mit Phloroglucin kirschrot färbt.

Höhere Phenole.

$C_6(OH)_6$. Sein Kaliumsalz ist das Kohlenoxydkalium.

Inosit $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$: eine zuckerähnliche Substanz, die sich im Herzmuskel, sowie in vielen Pflanzen vorfindet, ist ein Hexaoxyhexahydrobenzol.

§ 91.

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.

Chlortoluol $C_6H_4 < \begin{matrix} Cl \\ CH_3 \end{matrix}$,

Toluidin $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}$,

(zur Fuchsinbereitung verwendet) etc. Von diesen gibt es jedesmal drei Isomere: Ortho-, Meta-, Parachlortoluol etc. Es können aber auch die Substituenten in die Seitenkette, in die Alkylreste eintreten, so dass der Benzolkern intakt bleibt: dann entsteht, z. B. aus Toluol und Chlor:

$C_6H_5CH_2Cl$ Benzylchlorid.

Diese Substitutionen in den Seitenketten geben dann den Produkten den Charakter von Körpern der Fettreihe, so gibt z. B. das Benzylchlorid mit Wasser den Benzylalkohol $C_6H_5CH_2OH$, mit Ammoniak das Benzylamin $C_6H_5CH_2NH_2$, das beim Verseifen die

Phenylessigsäure $C_6H_5CH_2COOH$ liefert. Diese ist wieder wie gewöhnliche Essigsäure substituierbar, z. B.

$C_6H_5CHOH.COOH$

Phenyloxyessigsäure, **Mandelsäure.**

Aus bitteren Mandeln zu gewinnen.

Ferner gehört hierher die Phenylpropionsäure, Hydrozimmtsäure, $C_6H_5CH_2CH_2COOH$, von der sich das **Tyrosin**, ein Produkt der Eiweissspaltung, ab-

leitet. Es ist eine Oxyphenylaminopropionsäure (Oxyphenylalanin, Amidoparahydrocumarsäure).

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CH_2CH(NH_2)COOH. \end{matrix}$$

§ 92.

Benzaldehyd.

C_6H_5COH.

Vorkommen: in Verbindung mit Blausäure und Traubenzucker in den bitteren Mandeln, als Glykosid (Amygdalin). Gespalten durch das Enzym Emulsin (s. auch Blausäure § 53).

Synthese: Durch Oxydation des Benzylalkohols und Reduktion der Benzoësäure.

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

Verhalten: Genau wie alle anderen Aldehyde (§ 18).

Benzoësäure C_6H_5COOH.

Vorkommen: Im Benzoëharz; im Harn von Pflanzenfressern als Hippursäure.

Synthesen: Aus Benzaldehyd durch Oxydation.

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

Darstellung: Aus dem Benzoëharz; aus Hippursäure durch Kochen mit Salzsäure.

Glänzende, weisse Blättchen, sublimiert ohne zu schmelzen. Leichtes Antiseptikum, Herzmittel.

Bildet wie jede Karbonsäure Salze (Benzoate), Ester, Chlorid (Benzoylchlorid, C_6H_5COCl, nicht zu verwechseln mit Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$ siehe oben), Amid (Benzamid) $C_6H_5CONH_2$ etc.

Benzoylglykokoll, Hippursäure

$$C_6H_5CONHCH_2 . COOH$$

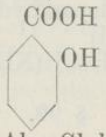
findet sich im Harn der Pflanzenfresser.

§ 93.

Derivate der Benzoësäure.

Im Kern substituierte Benzoësäuren: drei Chlorbenzoësäuren, drei Aminobenzoësäuren.

o-Oxybenzoësäure, **Salizylsäure.**



Vorkommen: Als Glykosid in den Weiden: Salizin. Durch Alkalien gespalten in Zucker und Salizylsäure.

Synthese: Aus o-Aminobenzoësäure durch Diazotierung und Kochen mit Wasser (§ 86).

Darstellung: Aus Phenolnatrium und Kohlensäure. (Kolbe).

$$C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ COONa. \end{matrix}$$

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

Salol, Salizylsäurephenylester,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ COOC_6H_5 \end{matrix}$$

ist ebenfalls ein Antiseptikum. Wird erst im Darm angegriffen, den Magen aber passiert es unverändert.

Azetylsalizylsäure $C_6H_4 < \begin{matrix} O—COCH_3 \\ COOH \end{matrix}$ ist das Aspirin, ein sehr wertvoller Ersatz für Salizylsäure.

Aminooxybenzoësäuremethylester ist das Orthoform, das eine grosse Bedeutung als schmerzstillendes Mittel auf Wunden erlangt hat.

p-Oxybenzoësäure, der Salizylsäure isomer; bildet als alkoholischer Methylaether die Anissäure,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ COOH \end{matrix}$$

p-Methoxybenzoësäure; der dazu gehörige Aldehyd ist der Anisaldehyd,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ COH \end{matrix}$$

der im Anisöl und Fenchelöl vorkommt. Ein ähnlicher Körper ist das Vanillin, das das aromatische Prinzip der Vanilleschoten ist und heute fabrikmässig synthetisch hergestellt wird. Es hat die Formel

$$C_6H_3 — \begin{matrix} CHO_{(1)} \\ OCH_{3(3)} \\ OH_{(4)} \end{matrix}$$

ist also ein p-Oxy-m-Methoxybenzaldehyd.

Eine Trioxybenzoësäure ist die **Gallussäure**,

$$C_6H_2<\begin{matrix}(OH)_3\\COOH\end{matrix}$$

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

Tannin, $C_{14}H_{10}O_9$, Digallussäure; ist das Anhydrid der Gallussäure, Hauptbestandteil der Galläpfel. Im Tee. Farblose amorphe Masse, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. Geht mit verdünnten Säuren (Hydrolyse) in Gallussäure über.

Gerbsäuren. Unter dem Namen Gerbsäuren fasst man eine Reihe von Verbindungen zusammen, die Glykoside der Gallussäure und deren Homologen darstellen, d. h. bei der Hydrolyse in Zucker und Gallussäure zerfallen. Die wichtigsten sind die Chinagerbsäure, Kaffeegerbsäure, Eichengerbsäure. Die Gerbsäuren haben eine bedeutende technische Wichtigkeit; sie dienen zur Darstellung von Tinte und zum Gerben.

Tinte ist eine Verbindung von Gallus- oder Gerbsäuren mit Eisenoxydsalzen, ein blauschwarzes Pulver, das in Wasser unlöslich ist und mit Papier eine ziemlich dauerhafte Verbindung eingeht; doch benutzt man jetzt vielfach anstatt der alten Eisengallustinte die Alizarinblau, Indigolösung und freie Schwefelsäure enthaltende Alizarintinte.

Auf der Fähigkeit, Eiweissstoffe zu koagulieren, beruht das **Gerben**, das hauptsächlich mit Hilfe von Lohe, der Eichenrinde und der in ihr enthaltenen Eichengerbsäure oder auch mit Quillayarinde bewirkt wird. Man unterscheidet von der eigentlichen Lohgerberei (Rotgerberei) noch die mit Alaun, Kalk und Fett bewirkte Sämischgerberei oder Oelgerberei (zur Erzeugung von Waschleder).

§ 94.

Ungesättigte Säuren.

Entstehen nach denselben Reaktionen wie die der Fettreihe.

Zimmtsäure, $C_6H_5 . CH : CHCOOH$, Phenylakrylsäure,

findet sich im Perubalsam. Entsteht durch Kondensation von Benzaldehyd mit essigsaurem Natron.

$$C_6H_5COH + CH_3COONa = C_6H_5CH:CHCOONa + H_2O.$$

Der dazu gehörige Zimmtaldehyd,

$$C_6H_5 . CH:CHCOH,$$

findet sich im Zimmtöl.

o-Oxyzimmtsäure, Kumarsäure.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CH:CH.COOH \end{matrix}$$

bildet ein Anhydrid, das

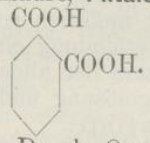
Kumarin $C_6H_4 < \begin{matrix} O \\ CH:CH \end{matrix} > CO$

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

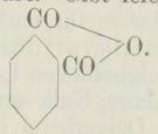
§ 95.

Polysäuren des Benzols.

o-Benzoldikarbonsäure, **Phtalsäure**



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



Das Phtalsäureanhydrid reagiert mit Phenolen und bildet sehr wichtige Stoffe, die Phtaleïne, z. B.: Phenolphtaleïn:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O + 2\,C_6H_5OH = C_6H_4 < \begin{matrix} C < \begin{matrix} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{matrix} \\ CO \text{———} O \end{matrix}$$

Phenolphtaleïn,

das einen wichtigen Indikator für die Massanalyse darstellt. Ferner mit Resorzin das Fluoresceïn, eine sehr energisch, selbst in sehr verdünnter Lösung fluoreszierende Substanz, die mit Brom das Tetrabromfluoresceïn oder **Eosin**, einen sehr wertvollen roten Farbstoff liefert. Die Phtalsäure hat jetzt ungeahnte Bedeutung erlangt als Ausgangsstoff für die moderne Synthese des Indigos (s. d.).

m-Benzoldikarbonsäure, Isophtalsäure, p-Benzoldikarbonsäure, Terephtalsäure.

Eine Benzolhexakarbonsäure ist die Mellithsäure

$$C_6(COOH)_6,$$

die bei der Oxydation des Graphits mit Salpetersäure entsteht, und im sogenannten Honigstein in der Natur vorkommt.

§ 96.

Indigo.

Indigo ist ein seit uralten Zeiten bekannter, schöner blauer Farbstoff, der aus der Indigopflanze (Indigofera tinctoria) gewonnen wird. Er ist in der Pflanze als Glykosid (Indikan) vorhanden, aus dem er durch verdünnte Säuren abgespalten wird. Blaues Pulver, in den meisten Lösungsmitteln ausser Chloroform und Anilin unlöslich. Sublimiert unzersetzt. Geht durch Reduktion 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 das vor einigen Jahren aufgefundene, das Naphthalin als Ausgangsmaterial benutzende Verfahren hat die künstliche Darstellung konkurrenzfähig gemacht, so dass der Anbau der Indigopflanze schwer bedroht erscheint.

Die Stammsubstanz der Indigogruppe ist das **Indol**,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH \\ CH \end{matrix} > CH$$

das wie sein Methylderivat Skatol

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH \\ C \\ \cdot \\ CH_3 \end{matrix} > CH$$

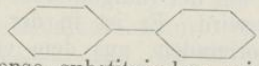
bei der Fäulnis der Eiweisskörper entsteht. Findet sich deshalb im Kot. Eine Indolaminopropionsäure ist das **Tryptophan**, ein Spaltprodukt der Eiweisskörper.

Isatin entsteht durch Behandeln von Indigo mit Salpetersäure

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N \\ CO \end{matrix} > C.OH.$$

§ 97.
Diphenylgruppe.

Diphenyl besteht aus zwei zusammenhängenden Benzolkernen:



$= C_6H_5 - C_6H_5$.

Ebenso substituierbar wie einfaches Benzol, z. B.

$$\begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix}$$

= Benzidin, Stammsubstanz wichtiger Farbstoffe, z. B. Kongorot.

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

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > CH_2 \quad \text{Diphenylmethan}$$

$C_6H_5COC_6H_5$ Benzophenon (rein aromatisches Keton).

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > CH \quad \text{Triphenylmethan.}$$

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

Es leiten sich ab:

I. Vom Diaminotriphenylmethan

$$\begin{matrix} NH_2C_6H_5 \\ NH_2C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!\!CH$$

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

$$C_6H_5CHO + \begin{matrix} C_6H_5N(CH_3)_2 \\ C_6H_5N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

$$= C_6H_5CH < \begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} + H_2O.$$

Dabei entsteht das Leukomalachitgrün (Tetramethyldiaminotriphenylmethan), das an und für sich farblos, durch Oxydation und Bildung des Chlorzinkdoppelsalzes 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) (Karbinol) über, und dieses bildet dann den Farbstoff, indem es mit Säuren Wasser abspaltet:

$$\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C(OH) < C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_5 \end{matrix} + HCl = \begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2Cl \\ C < C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

Karbinol — Farbstoff.

Brillantgrün analog aus Diaethylanilin.

II. Vom Triaminotriphenylmethan:

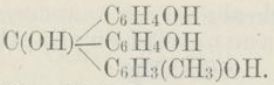
1. Triaminodiphenyltolylkarbinol, **Rosanilin**,

$$C(OH) < \begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_3(CH_3)NH_2 \end{matrix}$$

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

2. Vom Pararosanilin (Triaminotriphenylkarbinol) leitet sich u. a. das Methylviolett ab, ein Gemisch von Tetra- bis Hexamethylpararosanilin. Sein Jodmethylat (Addition von CH_3J an den Stickstoff, quaternäre Base) ist ein grüner Farbstoff (Methylgrün).

3. Trioxydiphenyltolylkarbinol ist die Rosolsäure,



Auch das Phenolphtaleïn und Eosin (§ 95) lassen sich vom Triphenylmethan und zwar seiner Karbonsäure, ableiten:

Phenolphtaleïn.

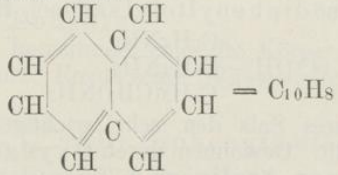
Auch die Sulfosäuren werden vielfach verwendet, z. B. Säurefuchsin.

Man unterscheidet speziell für histologische Zwecke basische und saure Farbstoffe, je nachdem die die Färbkraft bedingende (sog. chromophore) Gruppe basisch oder sauer ist. Basisch sind z. B. Methylenblau, Fuchsin, Methylviolett, Methylgrün, sauer Eosin, Säurefuchsin. Aus einer Kombination beider entstehen mitunter neutrale Farbstoffe. Die basischen färben z. B. Kerne, die sauren Protoplasma. Sehr wichtig, namentlich für die Histologie des Blutes (Ehrlich).

Naphtalin.

$C_{10}H_8$.

Das Naphtalin enthält zwei sogenannte kondensierte Benzolkerne, die in folgendem Schema aneinander geheftet sind:



Naphtalin: weisse Kristalle, unlöslich in Wasser. Antiseptikum. Gibt ebenso Substitutionsprodukte wie das Benzol. Chlor-, Amino-, etc. Naphtalin.

$C_{10}H_7OH$ Naphtol.

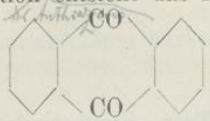
Zwei Isomere, α- und β-Naphtol, sind dem Phenol entsprechend. β-Naphtol Antiparasitikum.

Die Naphtalinazofarbstoffe (§ 87) sind von meist dunklen Nüancen. Naphtolblau etc.

Anthrazen hat drei Kerne. b. 250°–400° übergehend

$= C_{14}H_{10}$.

Durch Oxydation entsteht das Anthrachinon auf. CrO_3 oder HNO_3.

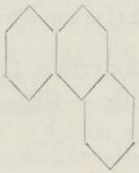


Das wichtigste Derivat des Anthrazens ist das **Alizarin**, ein Dioxyanthrachinon. Anthrachinondisulfosäure auf. KOH.

Prachtvoller roter Farbstoff, im Krapp. Synthetische Darstellung aus Anthrazen; wird fabrikmässig betrieben (Liebermann u. Graebe).

Durch Kondensation von Aminoanthrazen mit Glyzerin (s. Chinolin) entsteht Anthrachinolin, von dem sich das Alizarinblau, ein wichtiger Farbstoff, ableitet, der meist zu Tinten benutzt wird.

Isomer mit Anthrazen das Phenanthren, als auch drei Ringe enthält, aber anders gebunden.

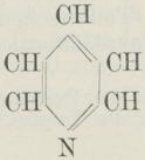


$= C_{14}H_{10}$.

§ 98.

Pyridin und Alkaloïde.

Das Pyridin C_5H_5N ist ein Benzol, in dem ein CH durch N ersetzt ist.



Es kommt im Steinkohlenteer und Knochenöl vor. Wird zur Denaturierung des Spiritus verwendet, um ihn ungeniessbar zu machen.

Chinolin steht in demselben Verhältnis zu Naphtalin, wie Pyridin zu Benzol, also

Ebenfalls im Teer. Synthetisch aus Anilin und Glyzerin durch Oxydation:

$$C_6H_5NH_2 + \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + O$$

$$= C_6H_4 \begin{cases} N = CH \\ \quad\quad | \\ CH = CH. \end{cases} + 4H_2O$$

Von diesen beiden Basen leiten sich die sogenannten **Alkaloïde** ab, mehr sehr giftige und heilkräftige Pflanzenstoffe:

Piperidin, Hexahydropyridin, Pentamethylenimid

$$\begin{array}{ccccc} CH_2 & - & CH_2 & - & CH_2 \\ | & & & & | \\ CH_2 & - & CH_2 & - & NH \end{array}$$

durch Spaltung des Piperins (im Pfeffer), auch synthetisch.

Koniin, das wirkende Prinzip des Wasserschierlings, Conium maculatum.

Nikotin im Tabak. Sehr giftig.

Atropin in Atropa Belladonna (Tollkirsche); wirkerweiternd auf die Pupille, sehr giftig, erzeugt sonderbare Rauschzustände (Tollkirschenvergiftung).

Kokaïn in den Kokablättern. Wirkt anregend und lokal schmerzstillend.

Atropin und Kokaïn sind Derivate eines sehr komplizierten stickstoffhaltigen Körpers, des Tropins.

Chinaalkaloïde:

Chinin, sehr wichtiges Fiebermittel, spezifisches Mittel gegen Malaria, in der Chinarinde. Darin ferner, schwächer wirkend, Cinchonin, Cinchonidin etc.

Strychnosbasen in Strychnos Nux Vomica:

Strychnin, ruft Krämpfe hervor.

Bruzin, etwas schwächer wirkend.

Opiumbasen. In Papaver somniferum:

Morphin das am stärksten narkotisch wirkende.

Kodeïn wirkt schwächer, ist aber lange nicht so giftig.

Thebaïn:

Narkotin etc,

Veratrin in Veratrum album (Niesswurz).

Leichenalkaloide (Ptomaïne) sind stickstoffhaltige flüchtige Basen, die bei der Fäulnis der Eiweissstoffe entstehen; sie sind teilweise giftig. Hierzu gehört z. B. Neurin, Kadaverin.

§ 99.

Terpene und Kampher.

Die Terpene sind Kohlenwasserstoffe von der Formel $(C_5H_8)x$, die mit dem Cymol (§ 91) in naher Beziehung stehen. Die Kampher enthalten ausserdem Sauerstoff.

Die Terpene bilden den Hauptbestandteil der meisten sogenannten aetherischen Oele, z. B. Rosenöl, Nelkenöl, Bergamottöl, die ausser ihnen noch spezifisch riechende Substanzen enthalten. Die Terpene dieser aetherischen Oele scheiden sich oft beim Abkühlen derselben aus; dann nennt man sie Stearoptene.

Unter anderm bilden die Terpene, besonders Pinen, den Hauptbestandteil des Terpentinöls, das aus dem Harzsaft von Koniferen durch Destillation mit Wasserdämpfen dargestellt wird. Rückstand ist das Kolophonium. Terpentin ist eine dicke, eigenartig riechende Flüssigkeit. Kräftiges Antiseptikum.

Kampher, Sauerstoffderivat des Camphens:

Japankampher $C_{10}H_{16}O$ aus Laurus Camphora. Farblose Prismen von charakteristischem Geruch. In der Medizin als Stimulans gegen Herzschwäche angewendet. Antiseptikum. Technisch zur Fabrikation von Zelluloid verwendet.

Borneol $C_{10}H_{18}O$ findet sich in der Natur (in Dryobalanops Camphora) und entsteht aus Japankampher durch Reduktion. Japankampher ist ein Keton, Borneol der dazu gehörige sekundäre Alkohol.

Glykoside

sind Pflanzenstoffe, die bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren oder durch Fermente, die sich oft gleichzeitig in den Pflanzen vorfinden, in der Weise gespalten werden, dass eins der Spaltungsprodukte Glykose ist. Sie sind aetherartige Abkömmlinge der Zuckerarten.

Einige solcher Aether sind synthetisch dargestellt worden, z. B. das Methylglykosid (Traubenzuckermethylaether). (E. Fischer.)

Amygdalin in bitteren Mandeln, Kirschkernen etc. zerfällt durch das Enzym Emulsin in Blausäure, Benzaldehyd und Glykose.

Salizin (in Weiden) liefert Salizylsäure.

Phlorizin in den Wurzeln von Obstbäumen gibt Phlorogluzin (§ 90). Phlorizin erzeugt bei subkutaner Injektion eine Zuckerausscheidung im Harn.

Myronsäure giebt Allylsenföl.

Medizinisch sehr wichtig sind die Glykoside der Fingerhutblätter (Digitalis).

§ 100.

Eiweissstoffe.

Die Konstitution der Eiweisskörper, die im tierischen Organismus eine so ungeheure Rolle spielen, ist nur in grossen Zügen bekannt. Sie werden durch Mineralsäuren und Gerbsäuren und Schwermetallsalze gefällt. Sie geben mit Natronlauge und Kupfersulfat die Biuretreaktion (§ 58), sowie einige andere charakteristische Farbreaktionen. Kochen mit Wasser koaguliert sie teilweise.

Man teilt die Eiweissstoffe jetzt folgendermassen ein:

I. Eigentliche genuine Eiweisskörper.

1) Albumine: löslich in Wasser, werden durch sehr wenig Zusatz von Säuren oder Alkalien nicht gefällt, fallen erst bei mehr als Halbsättigung mit Ammonsulfat aus.

2) Globuline: unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten neutralen Salzlösungen, fallen durch verdünntere Ammonsulfatlösungen (25—48 %) aus.
3) Nukleoalbumine (Kaseïn der Milch). Starke Säuren, unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien. Phosphorhaltig.

II. Veränderte Eiweisskörper.

4) Acid- und Alkalialbuminate entstehen durch Einwirkung von Säuren resp. Alkalien, auf Eiweiss. Unlöslich in Wasser und Salzlösungen, löslich in Alkalien resp. Säuren.
5) Koagulierte Eiweissstoffe durch Kochen der Lösungen; bei der Fibringerinnung des Blutes.
6) 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-, Deuteroalbumosen) unterscheidet, werden durch Ammoniumsulfat aus ihren Lösungen ausgeschieden, die Peptone nicht. Die Peptone bilden das Endprodukt der Magenverdauung der Eiweissstoffe, die Albumosen sind Zwischenglieder. Im Darm werden die E. noch weiter verändert und gespalten; die Spaltprodukte werden resorbiert und im Organismus wieder zu Eiweiss regeneriert.

Die einfachsten Eiweissstoffe scheinen die stark basischen Protamine aus Fischsperma zu sein (Kossel).

Die Eiweisskörper sind ein Teil der den lebenden Organismus zusammensetzenden Proteïnstoffe. Zu diesen gehören ferner:

Haemoglobin, der eisenhaltige Farbstoff der roten Blutkörperchen. Verbindet sich mit Sauerstoff zu Oxyhaemoglobin.

Glutin aus Knochenleim.

Nukleïne und Nukleoproteïde sind die Stoffe des Zellkerns, an die die eigentlichen Lebensvorgänge gebunden sind. Sie sind phosphorhaltig. Aus ihnen entstehen bei der Spaltung neben Phosphorsäure und

Pentosen die Purinbasen: Xanthin, Guanin, Hypoxanthin, Adenin etc. (s. § 76).

Andere Gewebsbestandteile sind Muzin im Schleim, Keratin in Haaren und Nägeln, Elastin, Chitin (in Krebsschalen) etc.

Spaltungsprodukte der Eiweissstoffe.

Beim Erhitzen der Eiweissstoffe mit konz. Schwefelsäure oder bei der Verdauung mit Trypsin (s. u.) werden die Eiweissstoffe tiefgreifend gespalten. Man erhält so:

I. Aminosäuren.

Glykokoll, Aminoessigsäure.
Alanin Aminopropionsäure.
Aminovaleriansäure.
Leuzin Aminokapronsäure.
Asparaginsäure Aminobernsteinsäure.
Glutaminsäure Aminoglutarsäure.
Tyrosin Aminoparahydrokumarsäure; ferner Cystin, Serin Tryptophan (Indolaminokapronsäure) etc.

II. Diaminosäuren und ihre Derivate.

Lysin, Diaminokapronsäure u. A.
Arginin, s. d.
Histidin (Konstitution noch nicht aufgeklärt) etc.

Toxine und Fermente.

Eine sehr grosse Bedeutung haben in neuerer Zeit Stoffe gewonnen, die den Eiweissstoffen nahe stehen, 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 etc.). 0,00002 milligr. Tetanustoxins töten 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 Rizin des Rizinussamen und das Abrin der Jequiritysamen. Sie wirken nur vom Blute aus, sind dagegen vom Munde aus harmlos. Besonders wichtig ist, dass sie bei vorsichtiger Einführung die Tiere gegen grosse Dosen desselben Giftes giftfest machen (immunisieren) 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 sind Stoffe, die den Toxinen chemisch nahestehen, besonders durch ihre Empfindlichkeit gegen Erwärmen und die strenge Spezifizität ihrer Wirkung. Doch ist die Art ihrer Wirkung eine ganz andere. Sie sind zwar auch giftig, aber in viel geringerem Masse. Sie zeigen als Hauptwirkung die Fähigkeit, komplizierte Stoffe zu spalten und sie, gewöhnlich unter Wasseraufnahme (Hydrolyse), in einfachere Stoffe überzuführen. Sie sind Ausscheidungen (Sekrete) lebender Zellen und haften an ihnen mehr oder minder fest an. 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.

Die wichtigsten Fermente sind folgende:

I. Fermente, die Eiweisskörper spalten:

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 Papaïn der Papayafrüchte und die Fermente der „fleischfressenden Pflanzen" wirken ähnlich. Auch im Darm niederer Tiere finden sich Verdauungsfermente, ebenso in keimenden Samen etc.

4. Das Erepsin der Darmschleimhaut greift genuine Eiweisskörper nicht an, wirkt aber auf Albumosen und Peptone wie Trypsin.

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

6. Das Fibrinferment des Blutes, das das Fibrinoglobulin (Fibrinogen) in den Faserstoff, Fibrin, umwandelt.

II. Fermente der Kohlehydrate.

1. Diastase spaltet Stärke in Maltose und Dextrin. Sie findet sich in vielen keimenden Samen, besonders im Malz, im Speichel (Ptyalin), Blut, Darmsaft und Bauchspeichel 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 etc.

3. Invertase spaltet Rohrzucker in Glykose und Fruktose; findet sich in der Hefe und in einigen tierischen Säften.

4. Laktase spaltet Milchzucker in Glykose und Galaktose; findet sich im Darmsaft besonders junger Tiere; in einigen Hefen (Milchzuckerhefen, Kefyrpilzen).

5. Zellulase spaltet Zellulose in Zuckerarten; findet sich in Pflanzen, besonders keimenden Samen.

6. Einige andere, die Inulin und andere Kohlehydrate spalten und danach besondere Namen erhalten haben.

III. Fettspaltende Fermente (Lipasen) im Magensaft, im Bauchspeichel, in einigen Samen und Pilzen.

IV. Glykosidspaltende Fermente.

1. Emulsin spaltet das Amygdalin der bitteren Mandeln in Blausäure, Benzaldehyd und Traubenzucker. In den bitteren Mandeln, in einigen Pilzen.

2. Myrosin spaltet das myronsaure Kali des schwarzen Senfsamen in saures schwefelsaures Kali und Allylsenfoel.

3. Einige andere unwichtige: Gaultherase etc., die bestimmte Glykoside spalten.

Eigenartige Fermente sind die Oxydasen tierischer und pflanzlicher Gewebe, die als Sauerstoffüberträger wirken und deshalb Oxydationswirkungen vollziehen.

Sehr fest an die lebende Zelle gebunden ist die Zymase Buchners, die die alkoholische Gärung bewirkt. Sie ist nur durch Zermalmung bei 400—500 Atmosphären Druck aus den Hefezellen zu gewinnen.

Ähnlich sind die Fermente, die die Milchsäuregärung des Zuckers und die Essiggärung des Alkohols bewirken. Die Milchsäure scheint durch ein besonderes Enzym gebildet zu werden, dem nach Buchner der Name Zymase bleibt, während dann erst ein zweites Enzym Laktacidase die Milchsäure in Alkohol umwandelt. Milchsäurebildende Fermente sind in fast allen Bakterien enthalten, und ebenfalls sehr fest gebunden.

Ganz ähnlich verhält sich auch das Enzym der Essigbildung aus Alkohol.

Register.

Druck von J. B. Hirschfeld in Leipzig.

14/XI 05 M 240

Verlag von **Georg Thieme** in **Leipzig.**

Deutsche Medizinische Wochenschrift

begründet von

Dr. PAUL BÖRNER.

Redaktion: **Prof. Dr. Julius Schwalbe.**

Vierteljährlich 6 Mark. (Stud. Abonnement 3 Mk.)

Unterstützt durch die hervorragendsten Ärzte des In- und Auslandes ist die Deutsche Medizinische Wochenschrift bestrebt, allen Fortschritten auf dem Gebiete der gesamten Medizin getreu zu folgen und *des Arztes Fortbildung im Interesse seiner Berufstätigkeit nach besten Kräften zu fördern.*

Dieses Ziel zu erreichen, legt die Deutsche Medizinische Wochenschrift den Schwerpunkt auf die Veröffentlichung gediegener, lehrreicher und klarer **Originalarbeiten.** Bei der Auswahl der Aufsätze wird in weitgehendem Maße den Bedürfnissen des Praktikers Rechnung getragen. In jeder Nummer werden Artikel veröffentlicht, die in der Form **klinischer bezw. Fortbildungs-Vorträge** ein Thema aus dem Gebiet der *praktischen Heilkunde* in präziser Form abhandeln. Ebenso gewährt die Deutsche Medizinische Wochenschrift Aufsätzen des **praktischen Arztes,** dessen Beobachtungen am Krankenbett so häufig wichtige Bausteine für die Ausgestaltung der Heilkunde beibringen, bereitwilligst Raum.

In der Lösung seiner Hauptaufgabe am Krankenbett unterstützt die Deutsche Medizinische Wochenschrift den praktischen Arzt durch regelmäßige Mitteilung der neuesten therapeutischen Entdeckungen **(„Therapeutische Neuigkeiten").**

Die **Literaturbeilage** enthält Bücherbesprechungen und Referate von 69 in- und ausländischen Zeitschriften, der besseren Übersicht halber **nach Disziplinen geordnet** (Innere Medizin, Chirurgie etc.). Außerdem wird durch *Sammelreferate* die jüngste Literatur über aktuelle Themata zusammengefaßt und so dem Leser ein vollständiges Bild von dem derzeitigen Stand der behandelten Frage entrollt.

Die Deutzche Medizinische Wochenschrift enthält unter allen Wochenschriften des In- und Auslandes die reichhaltigste und am zweckmässigsten angeordnete Literaturübersicht.

In der **Vereinsbeilage** werden die Verhandlungen von mehr als 30 Vereinen wiedergegeben. Von eigenen Berichterstattern werden die Verhandlungen der inländischen wie der internationalen **Kongresse** mit größter Schnelligkeit und Vollständigkeit veröffentlicht.

Eine sorgfältige Pflege wird der *öffentlichen* und *privaten* **Hygiene,** den Fortschritten auf dem Gebiete des *deutschen Medizinalwesens* sowie der **sozialen Medizin** und den **Standesangelegenheiten** zuteil. Über die **Entscheidungen des Reichsversicherungsamts,** Urteile aus dem Gebiete der **ärztlichen Rechtspraxis,** die neuesten **technischen Erfindungen,** Neuerungen auf dem Gebiete der **Krankenpflege** wird in zusammenfassenden Übersichtsartikeln berichtet. — *Neue Gesetze, behördliche Erlasse, ärztliche Personalnachrichten aus allen deutschen Staaten* werden nach **amtlichen** Mitteilungen veröffentlicht.

Weiterhin erscheinen **Feuilletonartikel,** *ständige auswärtige Korrespondenzen* über das medizinische Leben des In- und Auslandes, medizinische *Reiseschilderungen* usw.

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

Die Deutsche Medizinische Wochenschrift erscheint wöchentlich in Nummern von 5—6 Bogen.