

C₆ Gruppe.

Hexylverbindungen.

Noch weniger vollständig gekannt und minder aufgeklärt in ihrer Constitution sind die Verbindungen der C₆-Reihe.

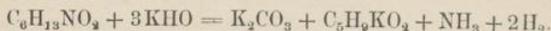
In diese Reihe gehört eine Klasse von Körpern, die von äusserster Wichtigkeit für den Lebensprocess sind und ihren Namen dem Umstande verdanken, dass sie fast alle Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss besitzen, wie diese beiden Elemente Wasser bilden, die sogenannten Kohlenhydrate.

Wir erwähnen hier den normalen Hexylalkohol, welcher als Buttersäureäther im ätherischen Oel des Samens von *Heracleum giganteum* vorkommt und bei 158° siedet; und den durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Mannit als Jodid und aus diesem durch Behandlung mit Silberoxyd erhaltenen secundären Hexylalkohol, welcher bei 137° siedet. Ausserdem sind, analog der Darstellungsweise des Trimethylcarbinols (S. 130) durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Butyrylchlorid und auf Isobutyrylchlorid, ferner von Zinkäthyl auf Aethylchlorid eine Reihe von tertiären Hexylalkoholen (Dimethylpropylcarbinol, bei 115° siedend, Dimethylisopropylcarbinol, bei 113° siedend und Diäthylmethylcarbinol, bei 120° siedend) dargestellt worden.

Als einbasische Säure dieser Reihe ist zu erwähnen:

Capronsäure C₆H₁₂O₂, welche in der Butter und in anderen Fetten vorkommt. Sie siedet bei 205° und ist in Wasser schwer löslich.

Ferner ist hervorzuheben eine Glycolsäure dieser Reihe, die Leucinsäure C₆H₁₂O₃ und deren Amidosäure, die zu ihr in demselben Verhältniss steht, wie das Glycocoll zur Aethylglycolsäure, das **Leucin**, C₆H₁₃NO₂ = C₅H₁₀(NH₂)COOH. Das Leucin kommt im Pankreas, im Speichel etc. vor und ist auch ein Zersetzungsproduct der Eiweisskörper. Es bildet weisse, in Wasser lösliche, bei 170° schmelzende Blättchen und liefert mit Kaliumhydrat geschmolzen unter Ammoniak- und Wasserstoffentwicklung Kaliumcarbonat und baldriansaures Kalium:



Von hervorragender Bedeutung ist die

Citronensäure, *Acidum citricum*. $C_6H_8O_7$. Sie ist eine Tricarbonsäure, also dreibasisch. Sie kommt in den Citronen und anderen sauren Früchten vor, wird aus dem Citronensaft dargestellt und krystallisirt in grossen wasserhellen Säulen mit einem Molecül Wasser. Sie löst sich in 4 Thln. Wasser und Alkohol und ist an feuchter Luft zerfliesslich. In wässeriger Lösung sich selbst überlassen, zersetzt sie sich unter Schimmelbildung.

Künstlich ist sie aus dem symmetrischen Dichloraceton $CH_2Cl.CO.CH_2Cl$ dargestellt worden, indem dieses durch Blausäure und Salzsäure in die Dichloracetonensäure $CH_2Cl.C(OH).CH_2Cl$ (vergl.

S. 133) und letztere mittelst Cyankalium in die Dicyanaceton-
säure $CN.CH_2.C(OH).CH_2.CN$ übergeführt wurde. Durch Zer-

setzung der Cyanaceton-
säure $CO_2H.CN.CH_2.C(OH).CH_2.CN$ mit Salzsäure endlich wurde die Citronensäure $CO_2H.CH_2.C(OH).CH_2.CO_2H$ erhalten.

Beim Erhitzen über 150° giebt sie Wasser aus, und es bleibt Aconitsäure $C_6H_6O_6$, (bei 140° schmelzend) zurück, die weiter erhitzt unter Kohlensäureentwicklung in die beiden isomeren Säuren, Citraconsäure (bei 80° schmelzende, zerfliessliche, vierseitige Säulen) und Itaconsäure, (bei 160° schmelzende Rhomben-octaëder) $C_5H_6O_4$, übergeht. Diese beiden Dicarbonsäuren der C_5 -Reihe können die eine in die andere übergeführt werden, ausserdem liefert die Citraconsäure beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure eine dritte isomere Säure, die Mesaconsäure, $C_5H_6O_4$ (dünne, bei 200° schmelzende Prismen), während noch eine vierte isomere Säure, Paraconsäure (bei 70° schmelzend) auf indirectem Wege aus der Itaconsäure, durch Addition von Salzsäure zu derselben und Zersetzen des Products mit Wasser, gewonnen werden kann.

Die Citronensäure liefert als dreibasische Säure drei Reihen von Salzen, von denen die der Alkalien in Wasser leicht, die der anderen Metalle (namentlich die neutralen Salze) schwer löslich sind. Hervorzuheben sind:

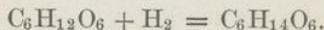
Citronensaures Calcium, $Ca_3(C_6H_5O_7)_2$, ein weisses, krystallinisches Pulver, das in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem jedoch ganz unlöslich ist und daher beim Kochen seiner kalt gesättigten Lösung sich ausscheidet (charakteristisch für Citronensäure).

Citronensaures Magnesium, *Magnesia citrica*, $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 14H_2O$, erhalten durch Neutralisation von Citronensäure mit Magnesiumcarbonat, ist eine in Wasser sich langsam aber reichlich lösende krystallinische Masse.

Citronensaures Eisenoxyd, *Ferrum citricum oxydatum*, $Fe_2(C_6H_5O_7)_2$, durch Auflösen von Ferrihydrat in Citronensäure zu erhalten, bildet eine braunrothe, in Wasser leicht lösliche Masse. Ausser diesem Salz war früher noch eine Doppelverbindung von citronensaurem Eisenoxyd mit citronensaurem Ammonium officinell, *Ferrum citricum ammoniatum*, die ebenfalls eine rothbraune, amorphe, in Wasser leicht lösliche Substanz darstellt.

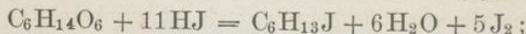
Als sechsatomiger Alkohol der Hexylgruppe ist noch hervorzuheben der

Mannit, $C_6H_{14}O_6$, der im Pflanzenreiche sehr verbreitet, vorzüglich aber in der Manna (dem eingetrockneten Saft der Mannaesche) sich findet. Er steht in naher Beziehung zu den verschiedenen Zuckerarten und kann aus ihnen durch Reduction gewonnen werden:



Er krystallisirt in Prismen oder Nadeln, die bei 166° schmelzen, verliert beim Erhitzen auf 200° ein Mol. Wasser und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen vollständig. In Berührung mit Käse und Kreide zerfällt er bei 40° in Alkohol, Essigsäure, Milchsäure, Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff.

Er vereinigt sich mit Säuren zu Aethern. Mit Jodwasserstoffsäure digerirt, liefert er ein secundäres Hexyljodid:



mit Salpetersäure liefert er einen Salpetersäure-Aether, Nitromannit, $C_6H_8(ONO_2)_6$, welcher in Nadeln krystallisirt, bei 108° schmilzt und bei 120° explodirt. Durch Oxydation geht der Mannit in Mannitsäure, $C_6H_{12}O_7$, und Zuckersäure $C_6H_{10}O_8$ über.

Isomer mit Mannit ist Dulcitol, $C_6H_{14}O_6$, welcher ebenfalls ein sechsatomiger Alkohol ist, grosse Krystalle bildet, ein Nitrodulcitol, $C_6H_8(NO_2)_6$, liefert und sich in allen Reactionen dem Mannit ähnlich verhält. Er schmilzt bei 188° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Durch Oxydation geht er in Schleimsäure, $C_6H_{10}O_8$, über.

Zuckersäure und Schleimsäure, $C_6H_{10}O_8$, entstehen bei der Oxydation vieler Zucker- und Gummisorten. Die Zuckersäure krystallisirt nicht und ist zerfliesslich, die Schleimsäure krystallisirt und ist in Wasser fast unlöslich. Sie sind beide zweibasische Säuren.

Dem Mannit schliessen sich zwei zuckerähnliche Stoffe an, die durch den Mindergehalt von H_2O sich von ihm unterscheiden, Quercit und Pinit, $C_6H_{12}O_5$. Beide krystallisiren und zersetzen sich beim Erhitzen. Quercit kommt in den Eicheln, Pinit im Harze von *Pinus lambertiana* (in Californien) vor.

Die Kohlenhydrate werden später für sich abgehandelt werden.

Der Verbindungen mit höherem Kohlenstoff sind nur wenige in jeder Gruppe hervorzuheben, wir werden sie daher ohne Gruppengliederung nach einander erwähnen. Ihre Constitution ist meist noch unbekannt.

Normaler Heptylalkohol, Oenanthylalkohol, $C_7H_{16}O$, aus Oenanthaldehyd dargestellt, siedet bei 177° .

Oenanthaldehyd, Oenanthol, $C_7H_{14}O$, durch trockene Destillation des Ricinusöls zu erhalten, siedet bei 154° .

Oenanthylsäure, $C_7H_{14}O_2$, entsteht bei der Oxydation des Ricinusöls, ist fast unlöslich in Wasser und siedet bei 223° .

Secundärer Octylalkohol, Caprylalkohol, $C_8H_{18}O$, wird aus Ricinusöl dargestellt. Er ist ein bei 181° siedendes Oel.

Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$, kommt neben Capronsäure vor, krystallisirt unter 15° , siedet bei 234° und ist in Wasser fast unlöslich.

Pelargonsäure, $C_9H_{18}O_2$, kommt im Geranienöl vor, schmilzt bei 12° , siedet bei 254° und ist fast unlöslich in Wasser.

Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$, kommt neben Capronsäure und Caprylsäure vor, bildet eine bei 30° schmelzende, bei 270° siedende, schweissähnlich riechende, krystallinische Masse.

In den Fetten und Oelen kommen noch einige Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalte vor. Die Fette und Oele sind nämlich fast ohne Ausnahme ein Gemenge von neutralen Glycerinäthern einiger einbasischen Säuren mit hohem Kohlenstoffgehalt. Aus diesen Aethern, Glyceriden, gewinnt man die Säuren entweder durch Verseifung, d. h. indem man sie durch Alkalien zersetzt, die Säure an das Alkali bindet und das Glycerin in Freiheit setzt, oder indem man sie durch erhitzten Wasserdampf zerlegt. Die Säuren, welche in den Fetten aufgefunden und isolirt worden sind, sind:

Laurostearinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$, aus dem Fette verschiedener Lorbeerarten, schmilzt bei 44° ;

Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, aus der Muskatbutter, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 54° .

Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$ und Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, welche als Glyceride die meisten Fette und Oele zusammensetzen. Die Palmitinsäure schmilzt bei 62° , die Stearinsäure schmilzt bei 69° , die Oelsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit, welche bei 4° erstarrt, alsdann aber erst bei 14° schmilzt. Die Oelsäure ist nicht unzersetzt flüchtig. Durch Salpetrigsäureanhydrid wird sie schon bei gewöhnlicher Temperatur fest, indem sie in eine isomere Modification, die bei 44° schmelzende Elaïdinsäure, übergeht.

Man trennt diese drei Säuren, nachdem man sie aus ihrer Verbindung mit Glycerin in Freiheit gesetzt, so von einander, dass man sie zuerst stark presst, wodurch die Oelsäure abgeschieden wird, dann durch häufiges Umkrystallisiren oder durch partielle Fällung die Palmitinsäure von der Stearinsäure scheidet. Die partielle Fällung geschieht in der Weise, dass man sie in das Kaliumsalz verwandelt, dieses mit einer nicht hinreichenden Menge Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die Fettsäuren zum Theil ausfällt, die gefällten Säuren wieder in das Kaliumsalz verwandelt, dieses wieder mit einer unzureichenden Menge Salzsäure zersetzt, und diese Operation so oft wiederholt, bis die gefällte Fettsäure einen constanten Schmelzpunkt zeigt. Bei der partiellen Fällung wird nämlich die Stearinsäure zuerst ausgeschieden.

Unsere Stearinkerzen bestehen aus einem Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure.

In den Knochenhöhlen des Schädels mancher Walfische kommt ein Fett vor, **Walrath**, *Cetaceum*, genannt, welches

kein Glycerid ist, sondern der Palmitinsäure-Aether eines einatomigen Alkohols, des Cetylalkohols, $C_{16}H_{34}O$, der bei 55° schmilzt. Auch die Wachsorten sind Aether einbasischer Alkohole, und zwar besteht das chinesische Wachs hauptsächlich aus dem Aether des Cerotylalkohols, $C_{27}H_{56}O$, mit der Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, also aus Cerotinsäure-Cerotyläther, $C_{27}H_{55}(C_{27}H_{53}O_2)$, und das Bienenwachs hauptsächlich aus dem Aether des Melissylalkohols, $C_{30}H_{62}O$, mit der Palmitinsäure.

Der Oelsäure ähnlich sind die Leinölsäure $C_{18}H_{34}O_2$, welche als Glycerid in den trocknenden Oelen (Leinöl, Mohnöl, Hanföl, Nussöl) vorkommt und durch Salpetrigsäureanhydrid nicht verändert wird, und die Ricinusölsäure $C_{18}H_{34}O_3$, im Ricinusöl als Glycerid vorkommend, ein bei 0° erstarrendes Oel, welches durch Salpetrigsäureanhydrid in Ricinelaïdinsäure (bei 50° schmelzend) umgewandelt und bei der trockenen Destillation zu Oenanthol und Oenanthylsäure zersetzt wird.

Fette.

Die in der Natur vorkommenden Fette sind, wie bereits erwähnt, meist Gemenge von Glyceriden der Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, der Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, und der Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$. Sie sind im Thier- und Pflanzenreich sehr verbreitet. Bei den Thieren finden sie sich hauptsächlich unter der Haut, um die Eingeweide und auf den Muskeln, bei den Pflanzen vorzüglich in den Samen. In reinem Zustande sind sie farblos, ohne Geruch und Geschmack, jedoch sind sie meist wegen eingetretener geringer Zersetzung oder wegen geringer Beimengungen gelblich gefärbt und besitzen dann Geruch und Geschmack.

Bei gewöhnlicher Temperatur sind die Fette entweder flüssig oder fest, was durch das verschiedene Verhältniss zwischen Oelsäure-Glycerinäther (Olein) und den Glyceriden der Palmitin- und Stearinsäure (Palmitin und Stearin) bedingt ist. Das Stearin nämlich, $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$, schmilzt erst bei 71° , das Palmitin $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3$ bei 61° , das Olein $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$ dagegen ist auch unter 0° noch flüssig. Wenn demnach bei einem Fett das Olein vorherrscht, so ist dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, wenn hingegen das Palmitin und namentlich das Stearin vorherrscht, so ist das betreffende Fett bei gewöhnlicher Temperatur fest und schmilzt bei um so höherer Temperatur, je weniger Olein und je mehr Stearin es enthält. Die festen Fette heissen je nach ihrer Consistenz Talg, Butter, Schmalz, die flüssigen Fette heissen fette Oele. Alle festen Fette sind schon unter 100° schmelzbar.

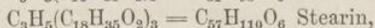
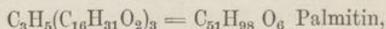
In Wasser sind sie unlöslich, in kaltem Alkohol sehr schwer, in Aether leicht löslich. Auf Papier und Holz erzeugen sie durchscheinende, beim Erwärmen nicht verschwindende Flecke, die sog. Fettflecke. Sie lassen sich, ohne Veränderung zu erleiden, bis auf etwa 300° erhitzen, in höherer Temperatur jedoch werden sie vollständig zersetzt. Es entstehen dabei verschiedene Kohlenwasserstoffe, verschiedene Säuren, darunter Kohlensäure, und andere meist unangenehm riechende Stoffe, darunter Acrolein. Sie sind alle specifisch leichter als Wasser, schwimmen daher auf demselben.

Durch Alkalien und alkalische Erden werden die Fette in Glycerin und Fettsäure zerlegt, welche mit dem Alkali (oder der alkalischen Erde) sich zum Salz vereinigt. Die fettsauren Salze der Alkalien (Kalium und Natriumsalze) heissen Seifen. In derselben Weise werden die Fette auch durch Zinkoxyd und Bleioxyd zerlegt, die dabei entstehenden Metallsalze heissen Pflaster.

An der Luft erleiden die Fette meist eine Veränderung. Einige von ihnen werden allmählich selbst wenn sie chemisch rein waren, zu einer durchsichtigen festen Masse, sie trocknen ein (trocknende Oele). Dabei nehmen sie Sauerstoff aus der Luft auf, werden also höher oxydirt. Die trocknenden Oele enthalten stets ausser den gewöhnlichen Glyceriden noch die Glycerinäther kohlenstoffreicher ungesättigter Säuren (namentlich der Leinölsäure), welche im Verhältniss zum Kohlenstoff meist noch weniger Wasserstoff enthalten als die Oelsäure. Diese ungesättigten Glyceride nehmen aus der Luft Sauerstoff auf und werden dadurch fest.

Andere dagegen halten sich in chemisch reinem Zustande unverändert, da sie jedoch meist fremde Beimengungen, namentlich Eiweisskörper, Schleim etc. enthalten, so gerathen sie nach einiger Zeit in eine Art Gährung, die fetten Säuren werden in Freiheit gesetzt und ertheilen dem Fett ihren Geruch und Geschmack. Die Fette werden ranzig. Bei den trocknenden Oelen verhindern diese Beimengungen das Eintrocknen. Durch concentrirte Schwefelsäure werden die Fette in der Kälte nicht angegriffen, dagegen werden die Eiweisskörper etc. dadurch schnell zerstört. Um daher die Fette von ihren Begleitern zu befreien, werden sie mit etwa 3—4 Procent concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, die Schwefelsäure sinkt mit den verkohlten Eiweissstoffen zu Boden und kann entfernt werden. Man nennt dies das Raffiniren. Das Brennöl wird auf diese Weise raffinirt, weil seine Verunreinigungen sonst im Docht verkohlen und denselben verstopfen würden.

Unter den thierischen Fetten heben wir hervor: Menschenfett, Rindstalg, Hammeltalg und Schweinefett, welche alle aus Gemengen von Palmitin, Stearin und Olein bestehen:



Die Bestandtheile der Fette besitzen also ein ausserordentlich hohes Moleculargewicht.

Wir erwähnen ausserdem noch die Butter, welche neben diesen Glyceriden die Glycerinäther der Buttersäure, $C_4H_8O_2$, Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$, Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$, und Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$, enthält.

In den pflanzlichen Fetten scheint das Olein vorzuwalten, sie sind daher meist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Wir heben hervor:

Olivöl oder Baumöl, welches in den fleischigen Theilen der Oliven enthalten ist und durch Auspressen derselben gewonnen wird. Es wird einige Grade unter 0° fest.

Cocusnussöl, aus den Cocusnuskernen zu erhalten, bei gewöhnlicher Temperatur fest. Es schmilzt bei 20° .

Palmöl, aus *Cocos butyracea* gewonnen, schmilzt bei 27° .

Mandelöl, durch Auspressen der Mandeln erhalten. Es erstarrt bei -27° .

Alle diese Oele trocknen nicht ein. Zu den trocknenden Oelen gehören:

Crotonöl, aus den Samen von *Croton tiglium* durch Auspressen gewonnen.

Ricinusöl, aus den Samen von *Ricinus communis* durch Auspressen zu erhalten, dickes farbloses Oel von scharfem Geschmack.

Leinöl, aus den Leinsamen gewonnen. Hellgelbes, eigenthümlich riechendes und schmeckendes Oel, trocknet rasch aus und findet daher bei der Firnissbereitung Anwendung.

Hanföl, aus den Hanfsamen gewonnen. Wird ebenfalls zu Firniss verwendet.

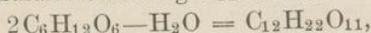
Mohnöl, aus den Mohnsamen. Hellgelbes dünnflüssiges Oel, hauptsächlich zu Speisen, doch auch zu Firnissen verwendet.

Kohlenhydrate.

Unter Kohlenhydraten versteht man eine Klasse von Körpern, die sämmtlich der Hexylgruppe angehörend, Wasserstoff und Sauerstoff, wenn auch in verschiedenen Mengen, doch meist in dem Verhältniss besitzen, wie diese Elemente Wasser bilden. Sie sind im Pflanzenreich ausserordentlich verbreitet und machen den wichtigsten Bestandtheil des Pflanzenleibes aus. Sie bilden eine Gruppe nahe verwandter Körper, sind entweder gährungsfähig, oder können doch meist leicht in gährungsfähige Stoffe übergeführt werden.

Die Gruppe der Kohlenhydrate zerfällt in drei Unterabtheilungen: die erste hat die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$,

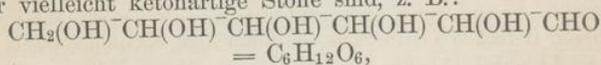
die zweite kann als Anhydride der ersten betrachtet werden und hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$:



die dritte endlich als zweite Anhydride mit der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$. Ihr Molecül ist jedenfalls ein Vielfaches von $C_6H_{10}O_5$.

Die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ besitzen: Traubenzucker, Fruchtzucker, Galactose; die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$: Rohrzucker, Milchzucker, Maltose, Melitose, Melezitose, Trehalose; die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$: Dextrin, Gummi, Glycogen, Stärkemehl, Cellulose, Tunicin, Pflanzenschleim.

Ueber die Constitution dieser Körper ist noch nichts mit Sicherheit festgestellt worden. Dass in der C_6 Gruppe die Zahl der Isomeren eine ausserordentlich grosse sein kann, leuchtet ein, sind doch schon 5 Kohlenwasserstoffe C_6H_{14} und 5 sechswerthige Alkohole denkbar, von denen wir den Mannit und den Dulcit kennen gelernt haben. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Körper $C_6H_{12}O_6$ aldehydartige oder vielleicht ketonartige Stoffe sind, z. B.:



und dass alsdann die Körper $C_{12}H_{22}O_{11}$ durch Zusammenlagerung zweier Molecüle $C_6H_{12}O_6$ unter Abspaltung eines Molecüls Wasser entstanden sind, etwa wie das Diglycol aus Glycol.

Die in Wasser löslichen Kohlenhydrate zeigen die Eigenthümlichkeit, die Ebene des polarisirten Lichtes zu drehen, sie sind optisch activ, wie wir es schon bei der Weinsäure kennen gelernt haben. Sie sind alle indifferent, d. h. weder Basen noch Säuren, zersetzen sich beim Erhitzen in eine Menge von Stoffen niederer Constitution und hinterlassen Kohle. Durch oxydirende Mittel werden sie in Zuckersäure oder Schleimsäure übergeführt, schliesslich in Oxalsäure.

Traubenzucker, Glycose, Krümelzucker, Dextrose, $C_6H_{12}O_6$, ist stets neben Fruchtzucker in den Trauben, Feigen, Kirschen und vielen anderen süssen Früchten, ferner im Honig enthalten. In geringer Menge kommt er in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten, namentlich im Harn der Diabetiker vor und entsteht aus dem Rohrzucker neben

Fructzucker bei Einwirkung verdünnter Säuren auf denselben, ferner aus den meisten Kohlenhydraten, als Gummi, Stärkemehl, Cellulose, auch aus vielen sog. Glycosiden (siehe später), durch die Einwirkung von Speichel, Pancreassaft, Darmsaft, Diastase (s. später) etc.

Man erhält den Traubenzucker anfangs als dicken Syrup, allmählich aber krystallisirt er aus seiner concentrirten Lösung in blumenkohlartigen Massen heraus und enthält dann 1 Mol. Krystallwasser, aber aus absolutem Alkohol, ebenso aus Wasser bei ca. 65° krystallisirt er wasserfrei. Er dreht die Ebene des polarisirten Lichts nach rechts und zwar in frisch bereiteter Lösung etwa doppelt so stark als nach längerem Stehen oder nach kurzem Kochen seiner Lösung.

Auf 170° erhitzt, spaltet er Wasser ab und verwandelt sich in Glycosan, $C_6H_{10}O_5$, bei stärkerem Erhitzen verliert er noch mehr Wasser und geht in Caramel über, ein braungefärbtes Gemenge verschiedener Verbindungen, die sämmtlich Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss, wie diese Elemente Wasser erzeugen, enthalten. Bei noch stärkerem Erhitzen liefert er Grubengas, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Essigsäure, Aldehyd, Aceton etc., während eine grossblasige, glänzende Kohle zurückbleibt.

Der Traubenzucker vereinigt sich mit Basen, wird aber sehr leicht dadurch tiefgreifend zersetzt, ferner mit Kochsalz, giebt mit vielen organischen Stoffen, namentlich Säuren, ätherartige Verbindungen (Glucoside), welche sich den Glyceriden ähnlich verhalten.

Bei Gegenwart von Basen oxydirt sich der Traubenzucker leicht. So verwandelt er Kupferoxyd in alkalischer Lösung schon in der Kälte in Kupferoxydul. Diese Eigenschaft wird zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers in manchen Lösungen (z. B. im Harn) benutzt.

Man löst Kupfersulfat unter Zusatz von Weinsäure in Natronlauge, bringt diese Lösung zum Kochen und setzt die zu prüfende Flüssigkeit hinzu. Entsteht in der tiefblauen Flüssigkeit ein rother Niederschlag von Kupferoxydul, so ist die Gegenwart von Traubenzucker nachgewiesen.

Durch Salpetersäure wird der Traubenzucker zu Zucker-

säure, Weinsäure und Oxalsäure oxydirt, durch Natriumamalgam zu Mannit reducirt.

In Berührung mit Fermenten wird der Traubenzucker leicht zerlegt, Hefe erzeugt die alkoholische, Käse die Buttersäure- und Milchsäuregährung.

Gährung. Ein in Fäulniss begriffener Stoff bewirkt häufig die Zersetzung anderer für sich nicht veränderlicher Stoffe, man nennt dann den faulenden Stoff Ferment, den durch das Ferment zerfallenden Stoff gährungsfähig. Die Art des Zerfallens gährungsfähiger Körper wird durch die Natur des Ferments bedingt. Das Ferment selbst aber nimmt nur insofern an der Gährung theil, als es dieselbe bewirkt, seine Elemente treten nicht in die Producte der Gährung ein. Das Ferment kann eine organische, leicht zersetzbare Verbindung sein, oder ein organisirtes Wesen. So sind fast alle Eiweisskörper und die ihnen nahestehenden Stoffe gährungserregend. Zu ihnen gehören:

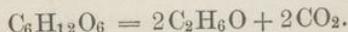
Diastase, eine in keimenden Getreidesamen durch Zersetzung des Klebers entstehende Substanz.

Synaptase oder Emulsin, eine in den Mandeln vorkommende, der Diastase sehr ähnliche Substanz.

Der lösliche Theil der Hefe, der Speichel, der Pancreassaft u. a.

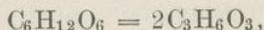
Von organisirten Fermenten existiren ebenfalls verschiedene Arten:

Hefe, Ferment der Alkoholgährung. Die Hefe besteht aus mikroskopischen Pflanzenzellen (*Mycoderma cerevisiae*), die kettenförmig sich aneinander reihend durch Knospung sich fortpflanzen. Aber nicht nur die Gegenwart der Hefe, sondern ihr Leben ist nothwendig, um die Gährung zu unterhalten, mit dem Absterben der Hefe hört auch die Gährung auf. Durch Hefe werden die Zuckerarten zersetzt, die Hauptproducte der Zersetzung sind Aethylalkohol und Kohlensäure:

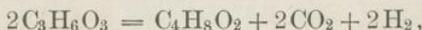


Nebenher findet aber auch die Bildung anderer Stoffe statt, vor allem die der höher constituirten Alkohole, Propylalkohol, Isopropylalkohol, Isobutylalkohol, Gährungsamylalkohol etc., ferner entstehen Glycerin und Bernsteinsäure.

Ausser der Hefe giebt es noch verschiedene Arten von vegetabilischen Fermenten, von denen eins die Milchsäuregährung, das Zerfallen eines Mol. Zuckers in zwei Mol. Milchsäure veranlasst:



und bei fortdauernder Wirkung die Milchsäure unter Wasserstoff- und Kohlensäureentwicklung in Buttersäure überführt:



das andere die schleimige Gährung, bei welcher neben Milchsäure Mannit und Gummi auftreten, bewirkt.

Bei der Gährung mittelst organisirter Fermente scheinen durch jede besondere Art des Ferments auch dieser Art eigenthümliche Gährungsproducte zu entstehen, und es dürfte deshalb die Bildung der sog. Fuselöle bei der weingeistigen Gährung der Entwicklung anderer Organismen neben der Hefe zuzuschreiben sein.

Fruchtzucker, $C_6H_{12}O_6$. Auch Schleimzucker, Levulose genannt, durch seine sehr geringe Krystallisationsfähigkeit und durch sein Vermögen, die Polarisationsebene nach links zu drehen, vom Traubenzucker verschieden. Er findet sich neben Traubenzucker im Honig und in den süssen Früchten und entsteht neben diesem aus dem Rohrzucker. Er ist gewöhnlich ein farbloser Syrup, kann aber, wenn auch schwierig, krystallisirt erhalten werden, ist in allen Verhältnissen in Wasser, leicht in Alkohol löslich und verhält sich Alkalien und alkalischer Kupferoxydlösung gegenüber, ebenso beim Erhitzen, wie Traubenzucker. Durch Fermente wird er in Gährung versetzt und liefert dieselben Producte wie Traubenzucker.

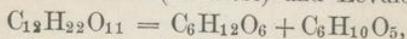
Galactose, Arabinose, $C_6H_{12}O_6$, entsteht beim Kochen des Milchzuckers und des Gummi arabicum mit verdünnter Schwefelsäure, krystallisirt in rhombischen bei 160° schmelzenden Prismen, ist rechtsdrehend, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, und verhält sich in ihren Reactionen wie Traubenzucker, nur dass sie durch Hefe nicht in Gährung versetzt werden kann.

Rohrzucker, *Saccharum*, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Der Rohrzucker

findet sich im Saft des Zuckerrohrs, der Runkelrüben, des Zuckerahorns, Mais, Sorgho's und vieler anderer Pflanzen.

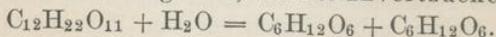
Er wird aus dem Saft des Zuckerrohrs oder der Runkelrübe gewonnen, indem man den Saft mit Kalkmilch klärt, rasch eindampft und die concentrirte Lösung krystallisiren lässt. Der so dargestellte Zucker ist der Rohzucker, der durch Umkrystallisiren gereinigt wird (Raffination).

Er krystallisirt in wasserhellen schiefen Säulen, ist leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und lenkt die Polaritacionsebene nach rechts ab. Beim Erhitzen auf 160° schmilzt er und erstarrt beim Erkalten glasartig (Gerstenzucker). Wird er längere Zeit auf 170° erhitzt, so spaltet er sich in Traubenzucker (Dextrose) und Levulosan:



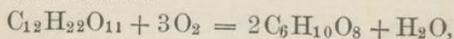
auf 200° erhitzt, verwandelt er sich in Caramel. Noch stärker erhitzt, zersetzt sich der Rohrzucker wie der Traubenzucker vollständig und liefert auch dieselben Producte (CH₄, CO₂, CO, C₂H₄O, C₂H₄O₂, C₃H₆O etc.) und hinterlässt viel Kohle.

Mit Alkalien und alkalischen Erden giebt der Rohrzucker Verbindungen, wie der Traubenzucker. Durch verdünnte Säuren wird er in ein Gemenge von Traubenzucker und Fruchtzucker übergeführt, welches Invertzucker heisst:



Durch concentrirte Schwefelsäure wird er vollständig zersetzt, verkohlt. Alkalische Kupferoxydlösung reducirt er nach längerem Kochen und scheidet daraus Kupferoxydul ab. Sein Drehungsvermögen wird, wenn er längere Zeit in Lösung gewesen ist, geringer.

Salpetersäure verwandelt den Rohrzucker in gelinder Wärme in Zuckersäure:



beim Kochen aber in Oxalsäure:



Er ist nicht direct gährungsfähig, sondern erst nach seiner Umwandlung in Invertzucker.

Milchzucker, *Saccharum lactis*, C₁₂H₂₂O₁₁, ist bis jetzt fast nur in der Milch der Säugethiere aufgefunden worden.

Die von Casein und Fett befreite Milch wird bis zum Syrup eingedampft, worauf der Milchzucker beim Erkalten der Flüssigkeit in Krusten auskrystallisirt. Durch Umkrystallisiren wird er gereinigt.

Er schießt in harten rhombischen Krystallen an, hat einen schwach süßen Geschmack, ist leicht in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol. Die Krystalle enthalten ein Molecül Wasser, welches sie bei 130° verlieren. Er dreht die Polarisationssebene nach rechts.

Verdünte Säuren verwandeln ihn beim Kochen in Galactose und Traubenzucker; Salpetersäure oxydirt ihn in gelinder Wärme zu Schleimsäure, $C_6H_{10}O_8$, beim Kochen zu Oxalsäure, $C_2H_2O_4$. Der Milchzucker reducirt alkalische Kupferlösung, wie Traubenzucker, aber erst beim Kochen. In der Milch erleidet er allmählich durch das sich zersetzende Casein die Milchsäuregährung, aber er kann auch in die Alkoholgährung übergeführt werden.

So erzeugen die Kalmücken und Baschkiren aus Stutenmilch ein berauschendes Getränk (Kumis).

Melitose, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Die Melitose ist der Hauptbestandtheil der australischen Manna und krystallisirt in feinen Nadeln mit 3 Mol. Wasser $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$. Bei 100° verliert sie 2 Mol. Wasser, bei 130° unter Zersetzung das letzte Molecül. Sie dreht die Polarisationssebene nach rechts, reducirt nicht alkalische Kupferlösung, wird durch Hefe zwar in Gährung versetzt, geht aber zur Hälfte in einen nicht gährungsfähigen Körper über, Eucalyn, $C_6H_{12}O_6$, welcher die Polarisationssebene nach rechts dreht und alkalische Kupferlösung reducirt.

Melezitose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, ist in den Trieben des Lerchenbaums enthalten und ist rechtsdrehend, wird durch Alkalien nicht verändert, reducirt nicht alkalische Kupferlösung.

Trehalose oder Mycose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$, kommt in der Trehala genannten Manna (dem Product aus einem in Syrien lebenden Insecte) und im Mutterkorn vor. Sie ist leicht löslich in Wasser, dreht die Polarisationssebene nach rechts, wird von Alkalien nicht verändert, reducirt nicht alkalische Kupferlösung und wird durch verdünnte Säuren in gährungsfähigen Zucker übergeführt.

Stärkemehl oder Amylum, $C_6H_{10}O_5$. Das Stärkemehl kommt sehr verbreitet im Pflanzenreich vor, vorzüglich in den Samen der Leguminosen, in den Kastanien, Eicheln, im Getreide und in den Kartoffeln. Es besteht aus unter dem Mikroskope sichtbaren Körnern von verschiedener Grösse

und Gestalt, welche im Innern einen Kern haben, um den die ganze Masse in concentrischen Schichten herumgelagert ist.

Das Stärkemehl ist ein feines Pulver, ohne Geruch und Geschmack, vollkommen unlöslich in Wasser. An feuchter Luft zieht es Wasser bis zu 56 Proc. an. In heissem Wasser (bei 72°) quellen die Stärkekörner auf, lösen sich zum Theil und bilden einen Kleister, der die Polarisationssebene nach rechts dreht. Verdünnte Säuren verwandeln das Stärkemehl zunächst in eine gummiartige, lösliche Substanz, Dextrin, dann in Traubenzucker.

Die Umwandlung in Dextrin erleidet das Stärkemehl auch durch Erhitzen auf 160°. Die in der gekeimten Gerste vorkommende Diastase verwandelt das in Wasser vertheilte Stärkemehl bei etwas erhöhter Temperatur in Dextrin und Maltose.

Concentrirte Salpetersäure löst das Stärkemehl auf, es entsteht dadurch eine Verbindung, die auf Zusatz von Wasser gefällt wird. Sie ist ein Salpetersäureäther des Stärkemehls und heisst Xyloidin. Mit Jod vereinigt sich das Stärkemehl zu einer unbeständigen, aber charakteristischen blauen Verbindung, wodurch man im Stande ist, die geringsten Spuren von Stärkemehl nachzuweisen.

Die wichtigsten Stärkemehlsorten, die im Handel unterschieden werden, sind: Weizenstärke (*Amylum tritici*), Kartoffelstärke (*Amylum solani*) und Arrow-root (*Amylum marantae*).

Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, entsteht bei der Einwirkung von Diastase auf Stärkemehl bei 50—70° und krystallisirt mit $1H_2O$ in harten, feinen Nadeln. Ihre Lösung dreht die Ebene des polarisirten Lichts stark nach rechts und reducirt alkalische Kupferlösung. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht sie in Traubenzucker über.

Dem Stärkemehl nahe verwandt sind das Inulin, Lichenin, Paramylum und das Glycogen.

Das Inulin, $C_6H_{10}O_5$, findet sich in den Wurzeln vieler Pflanzen, vorzüglich in *Inula Helenium*, und in den Knollen der Georginen. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem, ohne einen Kleister zu bilden, dreht die Polarisationssebene nach links und wird durch Jod nicht blau gefärbt. Es geht durch verdünnte Säuren in Fruchtzucker über.

Das Lichenin, $C_6H_{10}O_5$, kommt im isländischen Moos vor. Es bildet eine durchsichtige, spröde Masse, die in heissem Wasser löslich ist, durch Jod blau gefärbt und durch verdünnte Säuren in Zucker übergeführt wird.

Das Paramylum, $C_6H_{10}O_5$, kommt in Infusorien vor, ist unlöslich in Wasser; in heissem quillt es auf ohne einen Kleister zu bilden. Es kann in Zucker übergeführt werden.

Glycogen, $C_6H_{10}O_5$, findet sich in der Leber während und kurz nach der Verdauung, verwandelt sich jedoch nach dem Tode des Thieres durch in der Leber enthaltene Fermente äusserst schnell in Zucker.

Das Glycogen ist ein weisses, in Wasser zu einer trüben Flüssigkeit sich lösendes Pulver, welches durch verdünnte Säuren und Fermente leicht in Traubenzucker sich verwandelt. Durch Jod wird es weinroth gefärbt.

Dextrin, $C_6H_{10}O_5$. Wie oben erwähnt, geht das Stärkemehl durch Erhitzen auf 160° , oder bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren, oder durch Diastase in Dextrin über, einen in Wasser löslichen gummiähnlichen Stoff, welcher die Polarisationsebene sehr stark nach rechts dreht und dieser Eigenschaft seinen Namen dankt. Das Dextrin wird im Grossen dargestellt, indem man Stärkemehl mit Wasser, dem man 2 Proc. Salpetersäure zugesetzt hat, befeuchtet, an der Luft trocknen lässt und nach dem Trocknen auf 110° erhitzt.

Das Dextrin bildet eine farblose, amorphe Masse, reducirt nicht alkalische Kupferlösung, wird durch Jod nicht blau gefärbt und liefert bei der Oxydation Oxalsäure. Durch verdünnte Schwefelsäure oder durch Diastase wird es in Traubenzucker übergeführt.

Gummi. Man bezeichnet mit Gummi eine Anzahl von amorphen harzähnlichen Stoffen, welche mit Wasser eine dickflüssige klebrige Masse bilden, indem sie sich entweder darin auflösen oder nur damit aufquellen. Durch Alkohol werden sie aus ihrer wässrigen Lösung gefällt. Sie drehen die Polarisationsebene je nach ihrer Abstammung nach rechts oder nach links. Das arabische Gummi besteht hauptsächlich aus der Arabinsäure oder Gummisäure $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Cellulose oder Pflanzenfaser, $C_6H_{10}O_5$. Die Wand der Pflanzenzellen, also das Skelett der Pflanzen, ist Cellulose. Zu ihrer Reindarstellung bedient man sich der Baumwolle oder des Papiers. Sie ist eine weisse durchscheinende Masse,

unlöslich in Wasser, löst sich in einer ammoniakalischen Lösung des basischen Kupfercarbonats und wird durch Säuren daraus gefällt, durch einen grossen Ueberschuss aber wieder gelöst. Sie wird durch Jod nicht blau gefärbt. Bringt man sie mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so quillt sie anfangs auf, löst sich allmählich und wird durch Wasser in weissen Flocken wieder ausgeschieden. Dieser Körper wird durch Jod blau gefärbt, ist also veränderte Cellulose und heisst Amyloid.

Lässt man ungeleimtes Papier, welches fast reine Cellulose ist, einige Secunden in Schwefelsäure, welche mit ihrem halben Volum Wasser verdünnt ist, liegen und wäscht es dann mit Wasser gut ab, so wird es pergamentartig, Pergamentpapier.

Es beruht diese Umwandlung auf oberflächlicher Bildung von Amyloid.

Durch Oxydation mit Salpetersäure geht die Cellulose in Oxalsäure über. Lässt man aber die Cellulose (Baumwolle) in einem Gemisch concentrirter Salpetersäure (1 Theil) und Schwefelsäure (3 Theile) einige Minuten lang liegen, so verwandelt sie sich, ohne sich zu lösen, in sog. Nitrocellulose, Pyroxylin, **Schiessbaumwolle**, welche mit einem glühenden Körper zusammengebracht, verpufft und höchst explosiv ist. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wenn die obigen Verhältnisse zwischen Salpetersäure und Schwefelsäure geändert werden, so erfolgt nicht so starke Nitrirung, und es entsteht eine Substanz, welche in einem Gemisch von Alkohol und Aether löslich ist, das **Collodium**, das in der Photographie vielfache Anwendung findet.

Diese sogenannten Nitrokörper sind aber nichts anderes als Salpetersäure-Aether, wie z. B. das Nitroglycerin, wir haben schon bei den Methylderivaten den Unterschied zwischen Salpetersäure-Aethern und Nitrokörpern kennen gelernt und werden später bei den sog. aromatischen Körpern noch einmal Gelegenheit finden, auf diesen Unterschied zurückzukommen.

Durch reducirende Mittel geht die Schiessbaumwolle und das Collodium wieder in gewöhnliche Baumwolle über.

In den Säcken einiger niederer Thiere hat man einen der Cellulose ähnlichen, vielleicht damit identischen Stoff gefunden, das Tunicin.

Pflanzenschleim findet sich in vielen Pflanzen, in hervorragender Quantität in der Althäawurzel, im Carrageenmoos, in den Leinsamen, den Quittenkernen etc. In kaltem Wasser quillt er zu einer schleimigen Gallerte auf, wird aber von heissem Wasser gelöst. Durch Alkohol wird er gefällt. Je nach der Herkunft unterscheidet man verschiedene Arten von Schleim, welche auch in der Zusammensetzung etwas differiren. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird jeder Schleim in Gummi und Zucker übergeführt.

Den Schleimen sehr ähnlich sind die sogen. Pectinstoffe, welche in den Rüben und den fleischigen Früchten vorkommen.

Mit den Kohlenhydraten nahe verwandt sind einige Körper, welche gährungsunfähig sind, die wir aber hier gleich folgen lassen.

Sorbin, $C_6H_{12}O_6$, aus dem Vogelbeersaft erhalten. Das Sorbin krystallisirt in farblosen Rhombenoctaedern, schmeckt süss wie Rohrzucker, ist leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Es reducirt alkalische Kupferlösung, dreht die Polarisationsebene nach links, aber es wird weder durch Hefe in Gährung versetzt, noch durch verdünnte Säuren in Zucker verwandelt. Beim Erhitzen verliert es Wasser und zersetzt sich.

Inosit, $C_6H_{12}O_6$, enthalten im Muskelfleisch, im Lungengewebe, im Gehirn und in den unreifen Leguminosen. Er krystallisirt blumenkohlartig mit 2 Mol. Wasser, die er bei 100° verliert, ist selbst der alkoholischen Gährung nicht fähig, wird auch durch Säuren nicht in gährungsfähigen Zucker übergeführt, dagegen erleidet er durch faulende thierische Stoffe die Milchsäuregährung. Er ist optisch inactiv.

Zu den Kohlenhydraten in naher Beziehung steht eine grosse Klasse von Körpern, welche im Pflanzenreiche sehr verbreitet, ätherartige Verbindungen irgend eines Zuckers, gewöhnlich des Traubenzuckers, mit irgend einem oder mehreren anderen Stoffen sind. Sie heissen Glycoside und können sowohl durch Fermente, als auch durch Kochen mit verdünnten Alkalien oder Säuren zersetzt werden in Zucker und in den anderen Bestandtheil.

Der mit dem Zucker verbundene Stoff gehört fast immer einer Reihe von Stoffen an, die wir bis jetzt der Betrachtung noch nicht unterzogen haben, weil sie durch die eigenthümliche gegenseitige Verkettung der Kohlenstoffatome eine in sich abgeschlossene grosse Gruppe bilden. Wir wollen daher die Besprechung der Glycoside derjenigen der sog. aromatischen Verbindungen folgen lassen.

Harnsäure und ihre Derivate.

Wir haben die Harnsäure unter den Propylverbindungen, zu denen sie gehört, sowohl wegen ihrer verwickelten Constitution nicht abgehandelt, als auch, weil wir sie dann von einem grossen Theil ihrer Derivate, welche in die Aethylreihe gehören, hätten trennen müssen.

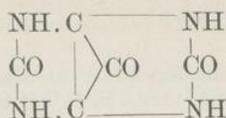
Die Harnsäure kommt frei und in Form von Salzen im Harne aller Wirbelthiere vor, in geringer Menge im Harn der Säugethiere (in sehr geringer Menge bei den Pflanzenfressern, bei welchen sie durch die Hippursäure ersetzt wird), reichlich in den Secreten der Vögel, Amphibien und vieler Insecten. Zuweilen setzt sie sich in der Harnblase ab und bewirkt so die Entstehung von Blasensteinen. Sie wird aus den Schlangensexcrementen, die fast ganz aus harnsaurem Ammonium bestehen, dargestellt. Synthetisch ist sie durch Erhitzen von Glycocoll mit Harnstoff auf 200° dargestellt worden.

Die **Harnsäure**, $C_5H_4N_4O_3$, ist ein weisses, leichtes krystallinisches Pulver, sehr schwer löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser. Sie bildet mit Basen zwei Reihen von Salzen, von denen das saure Kalium- und das saure Ammoniumsalz zu erwähnen sind; ersteres weil es wegen seiner Schwerlöslichkeit zur Reinigung der Harnsäure benutzt wird; letzteres, weil es das Material zur Darstellung derselben liefert. Endlich sei noch das Lithiumsalz, als das am leichtesten in Wasser lösliche, hier hervorgehoben.

Die Harnsäure wird durch Hitze zersetzt. Es entweichen Kohlensäure und Cyansäure als Ammoniumsalze, und es bleibt stickstoffhaltige Kohle zurück.

Man hat aus der Harnsäure eine sehr grosse Zahl von

Derivaten dargestellt und dadurch die Constitution der verwickelt zusammengesetzten Säure ermittelt:

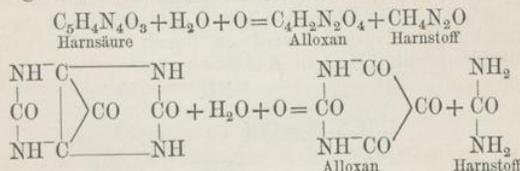


d. h. die Säure besteht aus zwei Harnstoffmoleculen, in denen 4H durch das vierwerthige Radical $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array} \text{CO}$ (C_3O) ersetzt

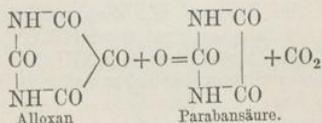
sind. Es verlaufen nun alle Reactionen der Harnsäure in der Weise, dass die Elemente des Wassers in das Harnsäuremolecul eintreten und eine Sprengung desselben in Harnstoff (welcher während der Reaction auch gleich weiter zersetzt werden kann) und in ein Harnstoffderivat bewirken.

So kann die Harnsäure leicht oxydirt werden, und es entstehen je nach der Dauer und der Energie der Oxydation, ferner je nachdem die Oxydation in saurer oder in alkalischer Lösung bewirkt wird, verschiedene Producte.

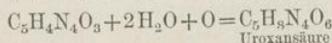
1) Salpetersäure zersetzt die Harnsäure bei gemässiger Einwirkung in Harnstoff und Alloxan oder Mesoxylharnstoff:

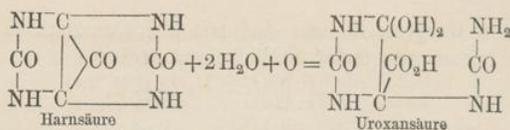


bei stärkerer Einwirkung, z. B. beim Eindampfen der Harnsäure mit Salpetersäure wird das zuerst gebildete Alloxan oxydirt zu Parabansäure oder Oxalylharnstoff:

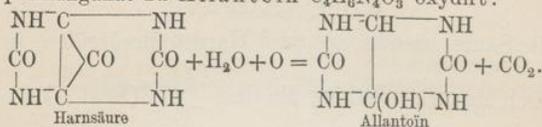


2) Eine alkalische Harnsäurelösung oxydirt sich an der Luft allmählich zu Uroxansäure $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6$:

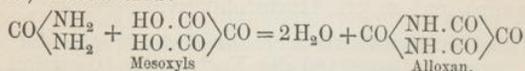




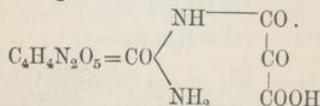
3) Dagegen wird die Harnsäure in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat zu Allantoïn $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$ oxydirt:



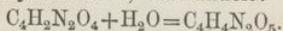
Das Alloxan oder Mesoxylharnstoff $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4$ ist ein Substitutionsproduct des Harnstoffs, in welchem 2H der beiden NH_2 durch den Molecülrest der Mesoxalsäure COOH.CO.COOH (s. S. 123) ersetzt sind:



Es scheidet sich beim Eintragen der Harnsäure in Salpetersäure aus, bildet farblose leicht lösliche Prismen, färbt die Haut roth und ertheilt derselben widrigen Geruch. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge wird es zu Harnstoff und Mesoxalsäure zersetzt, indem es die Elemente von 2 H_2O aufnimmt, (s. vorstehende Gleichung), dagegen wird es durch verdünnte Kalilauge unter Aufnahme von 1 H_2O in Alloxansäure:



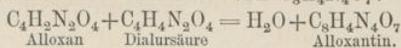
eine leichtlösliche Krystallmasse, verwandelt:



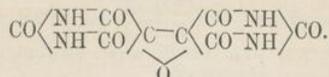
Behandelt man das Alloxan mit Zink und Salzsäure, so wird es zu Dialursäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 = \text{CO} \left\langle \begin{array}{c} \text{NH}^- \text{CO} \\ \text{NH}^- \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CH}(\text{OH})$ reducirt. Die Dialursäure leitet sich von der Tartronsäure $\text{CO}_2\text{H.CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$ in derselben Weise her, wie das Alloxan von der Mesoxalsäure, ist demnach Tartronylharnstoff.

Zwischen dem Alloxan und seinem Reductionsproduct, der Dialursäure, giebt es ein Zwischenproduct, in welches sich sowohl das Alloxan bei nicht vollständiger Reduction, wie auch die Dialursäure bei vorsichtiger Oxydation verwandeln, und welches schon

entsteht, wenn man Alloxan mit Dialursäure (beide in Lösung) vermischt; es ist das das Alloxantin $C_8H_4N_4O_7$:

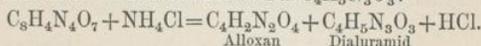


Das Alloxantin hat die Constitution:

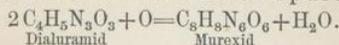


Es bildet sehr schwer lösliche Krystalle, so dass es sich bei seiner Entstehung sofort abscheidet.

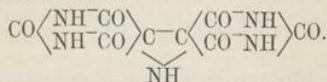
Kocht man Alloxantin mit Chlorammoniumlösung, so spaltet es sich in Alloxan und Dialuramid $C_4H_5N_3O_3$:



Das Dialuramid oder Uramil $CO \left\langle \begin{array}{c} NH \\ \backslash \\ CO \\ / \\ NH \end{array} \right\rangle CH \cdot NH_2$ ist unlöslich in Wasser und liefert bei der Oxydation das Murexid, $C_8H_8N_6O_6$, d. i. das Ammoniumsalz der Purpursäure $C_8H_5N_5O_6$:



Die Purpursäure selbst, welche in freiem Zustande gar nicht bekannt ist, weil sie bei versuchter Darstellung sofort sich zersetzt, hat die Constitution:



Ihr Ammoniumsalz, das Murexid, entsteht auch beim Erhitzen von Alloxantin mit Ammoniakgas, noch leichter auf Zusatz von kohlen saurem Ammonium zu einem Gemisch von Alloxan und Alloxantin und bildet goldglänzende Blättchen, die in Wasser wenig, aber mit intensiver Purpurfarbe, in kalter Kalilauge mit indigoblauer Farbe löslich sind. Durch Säuren wird es in Alloxan und Dialuramid zersetzt.

Erhitzt man Dialursäure mit Glycerin, so findet eine weitere Reduction statt, und es entsteht Hydurilsäure $C_8H_6N_4O_6$:



Die Hydurilsäure $CO \left\langle \begin{array}{c} NH \\ \backslash \\ CO \\ / \\ NH \end{array} \right\rangle CH - CH \left\langle \begin{array}{c} CO \\ \backslash \\ NH \\ / \\ CO \end{array} \right\rangle CO$ krystallisirt mit $2H_2O$ in schwer löslichen Prismen und liefert bei weiterer Reduction die Barbitursäure oder Malonylharnstoff $C_4H_4N_2O_3 = CO \left\langle \begin{array}{c} NH \\ \backslash \\ CO \\ / \\ NH \end{array} \right\rangle CH_2$. Letztere Verbindung, welche in

$= \text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^- \text{CO} \\ \diagdown \text{NH} \text{CH}_2 \end{array}$, so dass wir auch hier wieder wie oben die drei durch Reduction aus einander entstehenden Glieder haben:

Oxalylharnstoff oder Parabansäure $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^- \text{CO} \\ \diagdown \text{NH}^- \text{CO} \end{array}$

Glyoxylharnstoff oder Allantursäure $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^- \text{CO} \\ \diagdown \text{NH}^- \text{CH}(\text{OH}) \end{array}$

Glycolylharnstoff oder Hydantoïn $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^- \text{CO} \\ \diagdown \text{NH} \text{CH}_2 \end{array}$.

Das Hydantoïn bildet bei 206° schmelzende Nadeln und geht beim Kochen mit Barytwasser über in Hydantoïnsäure $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NH} \text{CH}_2 \end{array} \text{CO}_2\text{H}$, welche auch durch Erhitzen von Glycocoll mit Harnstoff dargestellt werden kann, in grossen Prismen krystallisirt und bei stärkerer Einwirkung von Alkalien in Glycolsäure und Harnstoff zerfällt.

Die oben erwähnte, bei der Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff entstehende Uroxansäure, $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6$, bildet in Wasser wenig lösliche Prismen und zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure, Harnstoff und Allantursäure oder Glyoxylharnstoff.

Ferner kommt das bei der Oxydation der Harnsäure durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entstehende Allantoïn $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_5\text{O}_3$ in der Allantoïsflüssigkeit der Kühe und im Harn der Kälber vor, krystallisirt in glänzenden Prismen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind und beim Kochen mit Alkalien in Harnstoff und Allantursäure zerlegt werden.

Nachträglich wollen wir noch einige im thierischen Lebensprocess erzeugte Stoffe und deren Zersetzungsproducte erwähnen.

Xanthin, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$, ist ein normaler Bestandtheil vieler thierischer Gewebe und bildet ein amorphes, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver. Es verbindet sich sowohl mit Säuren als auch mit Basen.

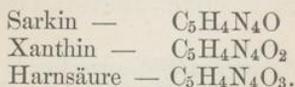
Sarkin oder Hypoxanthin, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}$, kommt im Saft der Muskeln, in der Milz, Leber, den Nieren, im Gehirn etc. vor, ist ein krystallinisches, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter lösliches Pulver, das basische Eigenschaften besitzt und beim Erhitzen auf 150° sich zersetzt. In am-

moniakalischer Lösung giebt es mit Silbernitrat einen Niederschlag $C_5H_2Ag_2N_4O + H_2O$.

Neben dem Sarkin kommt im Muskelfleisch das

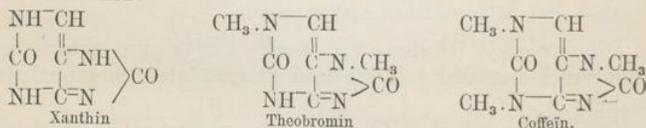
Carnin, $C_7H_8N_4O_3 + H_2O$ vor, ein farbloses, in Wasser schwer lösliches Pulver, welches durch Salpetersäure in Hypoxanthin übergeht.

Vergleichen wir die Harnsäure mit den oben erwähnten zwei Stoffen, so finden wir, dass sie sich um je ein O von einander unterscheiden. Sie sind sich in chemischer Beziehung ähnlich und haben wahrscheinlich auch eine analoge Constitution:



Homolog dem Xanthin sind das Theobromin, Dimethylxanthin $C_7H_8N_4O_2$, und das Coffein, Trimethylxanthin, Methyltheobromin $C_8H_{10}N_4O_2$. Das Theobromin ist in den Cacaobohnen enthalten, ist in Wasser schwer löslich und bildet mit Säuren krystallisirende Salze. Das Coffein, *Coffeinum*, Thein, Kaffein, $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$, ist im Kaffee und Thee enthalten, krystallisirt in feinen Nadeln, ist schwer löslich in Wasser, verliert bei 120° sein Krystallwasser, schmilzt bei 234° und sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt. Es besitzt schwach basische Eigenschaften. Innerlich genommen, bewirkt es Zittern und Herzklopfen.

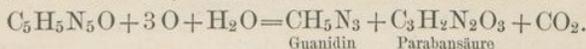
Die Constitution des Xanthins, Theobromins und Coffeins ist wahrscheinlich:



Dem Xanthin sehr nahe steht das Guanin, in welchem das eine der beiden CO durch C(NH) ausgetauscht ist, welches also statt zweier Harnstoffreste $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$ nur einen Harnstoffrest und dann einen Guanidinrest $\text{C}(\text{NH}) \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$ enthält.

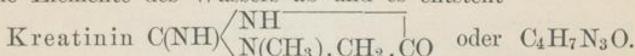
Das Guanin, $C_5H_5N_5O$, ist Hauptbestandtheil der Spinnenexcremente, kommt ferner in geringer Menge im Guano vor und ist ein weisses Pulver, das sowohl mit Basen

als mit Säuren sich verbindet. Durch Oxydation zersetzt es sich in Guanidin, Parabansäure und Kohlensäure:



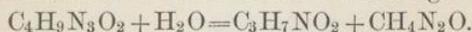
Kreatin, $\text{C}(\text{NH}) \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ oder $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$, kommt im Muskelsaft der Pflanzenfresser vor, krystallisirt in wasserhellen rhombischen Säulen mit einem Mol. H_2O , das bei 100° entweicht, besitzt einen bitter salzigen Geschmack, ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und hat schwach basische Eigenschaften.

Erhitzt man Kreatin mit verdünnten Säuren, so spaltet es die Elemente des Wassers ab und es entsteht

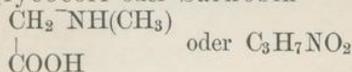


Das Kreatinin kommt im Harn und in den Muskeln der Menschen, Pferde, Hunde etc. vor, krystallisirt in ziemlich löslichen rhombischen Säulen, reagirt alkalisch und besitzt stark basische Eigenschaften. Charakteristisch ist eine schwer lösliche Verbindung, welche es mit Chlorzink bildet: $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$.

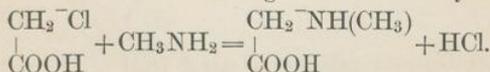
Kocht man Kreatin mit verdünnten Alkalien, so zerfällt es in Methylglycocoll und Harnstoff, welcher seinerseits in Kohlensäure und Ammoniak sich zerlegt:



Methylglycocoll oder Sarkosin



entsteht auch aus Monochloressigsäure und Methylamin



Es bildet rhombische, in Wasser lösliche und ohne Zersetzung flüchtige Krystalle und hat schwach basische Eigenschaften.

In gleicher Weise ein Zersetzungsproduct des Kreatins ist das Methyluramin oder Methylguanidin, $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_3$ oder $\text{C}(\text{NH}) \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \cdot \text{CH}_3$, eine zerfliessliche, stark basische Substanz.

Zwischen dem Methyluramin und dem Kreatin steht das aus Glycocoll und Cyanamid zu erhaltende

Glycoeyamin, $C_3H_7N_3O_2$ oder $C(NH)\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$, demnach Guanidin, in welchem ein H durch den Glycolsäurerest ausgetauscht ist. Es ist ein krystallisirender, in Wasser schwer löslicher, stark basischer Körper. Das salzsaure Salz des Glycoeyamins geht beim Erhitzen auf 160° über in das Salz des Glycoeyamidins $C_3H_5N_3O = C(NH)\begin{matrix} \diagup NH \cdot CH_2 \\ \diagdown NH \cdot CO \end{matrix}$.

Die letzten fünf Verbindungen (Kreatin, Kreatinin etc.) sind demnach Derivate des Guanidins $C(NH)\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$.
