

Spezieller Teil.

A. Grenzkohlenwasserstoffe und ihre Derivate.

§ 38.

Paraffine.

Allgemeine Formel C_nH_{2n+2}

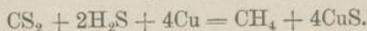
Ein Teil der hierhergehörigen Kohlenwasserstoffe entsteht bei trockener Destillation des Holzes und der Braunkohle; ferner beim Auflösen von Kohlenstoff enthaltendem Roheisen oder Spiegeleisen in Säuren.

Methan, Grubengas, CH_4 .

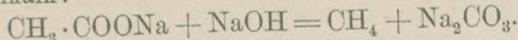
Vorkommen. Als Gärungsprodukt von Cellulose durch Bakterien in Sümpfen, in den Darmgasen; bildet natürliche Gasquellen, besonders bei Petroleumlagern (das ewige Feuer von Baku, das seit undenklichen Zeiten brennt), findet sich in Steinkohlengruben, wo es nach Mischung mit Luft heftige Explosionen (schlagende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

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

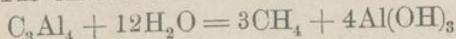
2. Nach der Synthese von *Berthelot*: Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff werden gemengt über glühendes Cu geleitet:



Darstellung: 1. Aus essigsaurem Natrium mit Natronkalk:

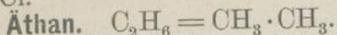


2. Aus Aluminiumcarbid mit Wasser



(vgl. dazu Acetylen S. 56).

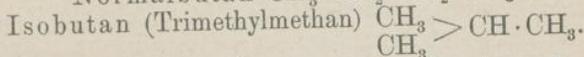
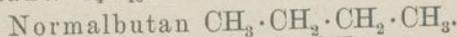
Eigenschaften. Farbloses, geruchloses Gas. Kp. -165° . Brennt mit sehr schwach leuchtender Flamme. Verbindet sich mit Chlor im Sonnenlicht unter heftiger Explosion, im zerstreuten Tageslicht allmählich, zu CH_3Cl .



Ebenfalls gasförmig, brennbar. Im Leuchtgas in geringer Menge.

Propan. C_3H_8 . Im Rohpetroleum.

Butane. C_4H_{10} . 2 Isomere:



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

Die Pentane, die in großen Mengen im Rohpetroleum vorkommen, können als Ausgangsmaterial für die Umwandlung in Isopren (S. 57) und damit zur Kautschuksynthese dienen.

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

Besonders wichtig ist das

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

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

Es wird dann durch Destillation in drei Teile getrennt. Aus dem ersten Teil, der bis ca. 150° siedet, gewinnt man durch erneute Fraktionierung vor allem **Benzin**, das als Lösungsmittel, als Kraftmittel für Explosionsmotore usw. benutzt wird.

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

Der zweite Hauptteil, das eigentliche Brennpetroleum siedet von 150—300°. Was übrig bleibt, ist Paraffinöl, Schmieröl usw. Aus den amerikanischen Petroleumrückständen wird das Vaseline gewonnen; weiche, butterähnliche Masse, die im Gegensatz zu tierischen Fetten an der Luft völlig unveränderlich ist. Sie wird zu Salben und zum Schmieren von Metallteilen benutzt. Ähnlich das Paraffin, Schmelzpunkt 46—48°, das auch aus Erdölen, namentlich indischen gewonnen wird, meist aber ein Destillationsprodukt der Braunkohle ist; es enthält in der Hauptsache die Kohlenwasserstoffe C_{22} bis C_{28} ; außerdem entsteht Fettgas, das z. B. zur Eisenbahnbeleuchtung benutzt wird. Paraffin wird meist auf Kerzen verarbeitet. Das kaukasische Petroleum besteht hauptsächlich aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, den sog. Naphthenen; es liefert kein Benzin. Asphalt oder Erdpech findet sich an verschiedenen Orten vor (hauptsächlich auf Trinidad); es ist ein oxydatives Umwandlungsprodukt der höheren Kohlenwasserstoffe.

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

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

§ 39.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} .

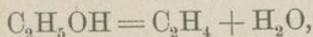
$CH_2:CH_2$ Äthylen

$CH_3\cdot CH:CH_2$ Propylen

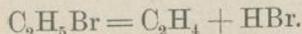
C_4H_8 Butylene (4 Isomere) usw.

Methylen CH_2 ist nicht existenzfähig.

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



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



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

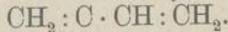
Die niederen Glieder sind Gase, die höheren flüssig.

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

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

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

Eine ganz besondere Bedeutung haben einige Kohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen in jüngster Zeit dadurch erlangt, daß sie beim Erhitzen sich polymerisieren und in künstlichen Kautschuk übergehen (§ 96). Es sind dies insbesondere Butadien $CH_2:CH:CH:CH_2$ und das Methylbutadien oder Isopren



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

§ 40.

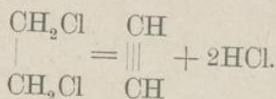
Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} . **Acetylenreihe.**

$CH:CH$ Acetylen.

$CH_3C:CH$ Allylen.

C_4H_6 Crotonylen usw.

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



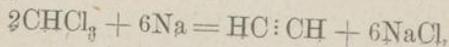
Sie sind ebenfalls zu Additionsreaktionen geneigt und gehen dadurch zunächst in Olefinderivate, dann in Paraffinderivate über. Diejenigen, welche die Gruppe $-C:CH$ enthalten, haben die Eigentümlichkeit, sehr explosive Silber- und Kupferverbindungen zu geben, die zu ihrer Isolierung und Reinigung dienen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

Acetylen $CH:CH$.

Vorkommen: In geringer Menge im Leuchtgas.

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

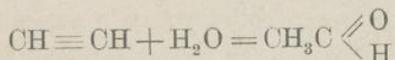
Darstellung: 1. Aus Chloroform und glühendem Kupfer oder Natrium (ganz analog wie die Paraffine aus den Mono-, die Olefine aus den Dihaloiden).



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

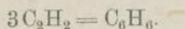
Eigenschaften: Giftiges Gas, das mit hellleuchtender, stark rußender Flamme brennt. In reinem Zustande schwach angenehm riechend, bei gewöhnlicher Darstellung rührt der unangenehme Geruch von einer Beimengung von Phosphorwasserstoff her.

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



Aus diesem kann man durch katalytische Hydrierung (Anlagerung von Wasserstoff) Äthylalkohol gewinnen; durch Oxydation Essigsäure, aus dieser durch Abspaltung von CO_2 und H_2O Aceton. Diese Prozesse werden bereits im Großbetriebe durchgeführt und haben dort, wo billige elektrische Energie zur Verfügung steht, eine große Zukunft. Besonders ist die Alkoholgewinnung wichtig, die bisher fast ausschließlich auf Kosten von Nahrungsstoffen (Stärke) bewirkt wurde (S. 59).

Acetylen polymerisiert sich beim Durchleiten durch glühende Glasröhren zu Benzol:



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

Acetylen Silber, dem Kupfersalz analog.

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

Halogensubstitutionsprodukte.

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

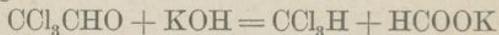
Dichlormethan, Methylendichlorid CH_2Cl_2 . Flüssig.

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

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

Darstellung: Fabrikmäßig aus Alkohol, Wasser und Chlorkalk.

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



Trichloraldehyd (Chloral) Ameisens. Kali.

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

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

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

Äthylchlorid, Chloräthyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, Kp. $12,2^\circ$; wird zur lokalen Anästhesie durch Kälteerzeugung bei kleinen Operationen verwendet, auch in Mischung mit Methylchlorid. Äthylbromid verwendet man zu kurzen Narkosen.

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

Einwertige Alkohole.

§ 42.

Die einwertigen Alkohole haben nur eine Hydroxylgruppe. Dargestellt aus den Alkylhaloiden durch Wasser oder Alkalien (praktisch nimmt man das Alkyljodid + feuchtes Ag_2O). Die niederen Alkohole sind mit Wasser mischbar, dann nimmt die Löslichkeit schnell ab: Amylalkohol ist ölig und nur noch 1:40 löslich; von C_{12} an sind sie fest, paraffinähnlich. Es steigt auch ihre Giftigkeit mit dem Molekulargewicht vom Äthylalkohol an; nur der sehr giftige Methylalkohol nimmt eine Sonderstellung ein.

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

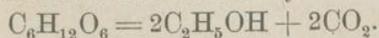
Methylalkohol (Holzgeist, Carbinol) CH_3OH . Bildung: Bei der trockenen Destillation des Holzes (*Boyle* 1661). (Dabei entsteht außerdem Essigsäure, Aceton, Holzteer usw., Holzkohle bleibt zurück, s. anorg. Ch.) Rein dargestellt aus seinem Oxalsäureester.

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

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

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

Dabei zerfällt der Zucker schließlich in Äthylalkohol und Kohlendioxyd:



(Näheres s. § 78.)

Die Gärung verläuft am besten bei 25—30° C und muß in verdünnter Lösung vorgenommen werden, da Alkohol in Lösungen von mehr als höchstens 18% giftig auf die Hefe wirkt. Der Alkohol wird dann durch mehrfaches Destillieren (Rektifikation) gereinigt. Dadurch erhält man ihn nie ganz wasserfrei. Ganz reiner, absoluter Alkohol wird durch Destillation über geglühtem Ätzkalk erhalten. Ferner kann man Alkohol gewinnen, indem man das aus Calciumcarbid gewonnene Acetylen durch katalytische Prozesse in Alkohol überführt. Dies Verfahren hat anscheinend eine große Zukunft (S. 57).

Produkte der alkoholischen Gärung.

Spiritus nennt man den wasserhaltigen Äthylalkohol, der im Brennereigewerbe erzeugt wird. Als 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 die rasche Ausgleichung des starken Innendruckes in den Kartoffeln werden diese in Brei verwandelt. Diesem Brei wird nun gekeimtes Malz zugesetzt, das durch ein Ferment, die Diastase oder Amylase, die Kartoffelstärke spaltet und in gärungsfähigen Zucker überführt. Dieser „Maische“ wird Hefe zugesetzt und die Gärung bei niedrigerer Temperatur (nicht über 33°) vorgenommen. Der entstandene Äthylalkohol, dem noch Fuselöle, Glycerin, Bernsteinsäure, Acetaldehyd usw. beigemengt sind, wird abdestilliert und durch mehrfache fraktionierte Destillation in „Kolonnenapparaten“ gereinigt. Er enthält dann 96—98% absoluten Alkohol. Das Hauptnebenprodukt sind die sehr giftigen Fuselöle, fast ganz aus isomeren Amylalkoholen (S. 63) bestehend. Sie werden jetzt aus dem zu Genußzwecken bestimmten Spiritus völlig entfernt und in der Technik viel benutzt.

Das
giftig
schlie
bemü
schlie
die O
Zuck
nach
benut
man
(Papp
Säure
des-F

Getr
wird
schie
Schn
wein
Aus
verd
und
Frü

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

Da jedes zuckerhaltige Material, wenn es nicht durch giftige Substanzen die Entwicklung der Hefekeime ausschließt, zu Alkohol vergoren werden kann, hat man sich bemüht, andere Quellen der Alkoholgewinnung zu erschließen. Eine der wichtigsten für die Zukunft könnte die Cellulose werden, die bei Behandlung mit Säuren Zucker liefert (§ 80). In der Tat kann man aus Holz nach der Aufspaltung Alkohol gewinnen; und zwar benutzt man entweder Holzabfälle, z. B. Sägespäne, oder man verwendet die „Ablaugen“ der Zellstofffabrikation (Pappe, Papier usw.), bei denen z. B. mit schwefliger Säure aufgeschlossen wird. Solche Anlagen sind während des Krieges auch in Deutschland in Betrieb gekommen.

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

Bier ist ein alkoholisches Getränk, das aus Gerste durch Vergärung des Malzzuckers mit Hilfe besonderer, jetzt in Reinkultur gezüchteter Heferassen (*Saccharomyces cerevisiae*) unter Zusatz von Hopfen ohne nachfolgende Destillation dargestellt wird. Man läßt zuerst die Gerste keimen, wobei ihre Stärke durch die in den Samen vorhandene Amylase (s. oben) gespalten wird, dann wird gedarrt (bei 40—100°), mit Wasser gekocht und Hopfenblüten zugesetzt (auf 100 Teile Malz 1,5—3 Teile), dann in den Kühlschiffen gekühlt und bei 7—12° nach Zusatz der Hefe vergoren (untergärriges 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 (Zuckercolour) künstlich erzeugt. Gärung bei 12—15° liefert „obergäriges“ Bier, das säuerlich und stärker moussierend ist (Weißbier, Gose usw.). Es spielen hier andere Heferasen und Milchsäuregärung eine Rolle. Auch aus Weizen wird auf ähnliche Weise Bier hergestellt. Bierähnlich ist die afrikanische „Pombe“ und der russische Kwass.

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

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

Durch Einwanderung schädlicher Pilze werden die alkoholischen Getränke verdorben: Kahmigwerden, Essigbildung, Böcksen des Weines (Entwicklung von H_2S) usw. Zum Teil werden diese Schädigungen durch Pasteurisieren (Erwärmen auf 60—70°) verhütet.

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

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

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

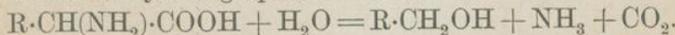
Propylalkohole. C_3H_7OH . 2 Isomere:
 Normalpropylalkohol $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.
 Isopropylalkohol (Dimethylcarbinol) $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 > CHOH \end{matrix}$

Darstellung aus den entsprechenden Haloiden (§ 12).

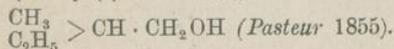
Normal-Butylalkohol bildet sich bei der Buttersäuregärung (vgl. § 78), jedoch ist der eigentliche Gärungsbutylalkohol der Isobutylalkohol $(CH_3)_2CH \cdot CH_2OH$, der auch in den Fuselölen vorkommt.

Von höheren Alkoholen sind die wichtigsten die **Amylalkohole** $C_5H_{11}OH$, Hauptbestandteil der Fuselöle, werden in der Parfümfabrikation und zu Lacken verwendet, ferner zur Darstellung des medizinisch benutzten Amylnitrits.

Sie entstehen durch die Hefewirkung aus den Eiweißabbausubstanzen der Maische, speziell aus Leucin, indem deren Aminogruppe durch OH ersetzt und Kohlendioxyd abgespalten wird:



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



Ein tertiärer Amylalkohol ist das als Hypnoticum verwendete Amylenhydrat $C_5H_{12}O = C \cdot (CH_3)_2$.



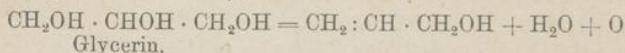
Der Cetylalkohol $C_{16}H_{33}OH$ kommt im Walrat (Cetaceum) vor, einem in der Kopfhöhle der Pottwale zu findenden wachsartigen Stoff, der früher vielfach zu Kerzen verwendet wurde.

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

Von ungesättigten Alkoholen sei erwähnt der

Allylalkohol C_3H_5OH .

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



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

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

§ 43.

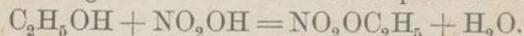
Ester

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

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

Äthylnitrat:

Bildung. Aus Alkohol und Salpetersäure.



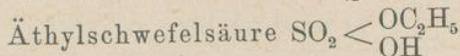
Leicht bewegliche Flüssigkeit, fast unlöslich in Wasser. Gibt bei der Reduktion Hydroxylamin NH_2OH .

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

Äthylnitrit, Salpeteräther, *Spiritus aetheris nitrosi* C_2H_5ONO ist officinell.

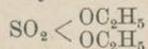
Am wichtigsten ist der Isoamylester der salpetrigen Säure $C_5H_{11}O \cdot NO$, das **Amylnitrit**, aus Fuselöl dargestellt, eine schön gewürzig riechende Flüssigkeit, die in der Medizin als krampflösendes Mittel angewendet wird.

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



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

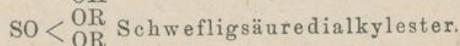
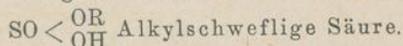
Schwefelsäurediäthylester, Diäthylsulfat,



in Wasser unlösliche Fl. Kp. 208°.

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

Ganz analog Estersäure und Ester der schwefligen Säure.



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

§ 44.

Äther

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

Allgemeine Formel $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$

Diäthyläther, einfach **Äther** genannt, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

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

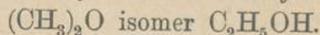
Eigenschaften. Klare, leicht bewegliche Flüssigkeit, schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol.

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

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

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

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



Ferner gibt es auch unter den Äthern selbst Isomerien:

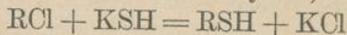
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (Diäthyläther) ist isomer

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

§ 45.

Thioalkohole und Thioäther.

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

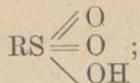


oder aus Alkoholen mit P_2S_5 .

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

Bei der Oxydation gehen sie in die Sulfonsäuren

über, welche also das Alkyl an Schwefel gebunden enthalten:

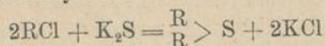


Starke Säuren; sie sind besonders in der Benzolreihe von großer Bedeutung (§ 86).

Die Sulfinsäuren haben ein O weniger: RSO_2H .

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

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



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

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

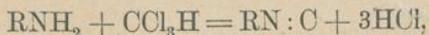
Alkylsulfid $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ aus Alkyljodid und Schwefelkalium Hauptbestandteil des Knoblauchöls. Bei der Oxydation geben sie erst Sulfoxyde $\begin{array}{l} \text{R} \\ \text{---} \text{SO} \\ \text{R} \end{array}$, dann Sulfone $\begin{array}{l} \text{R} \\ \text{---} \text{SO}_2 \\ \text{R} \end{array}$.

§ 46.

Amine.

Die Amine sind Alkylderivate des Ammoniaks. Dargestellt werden sie aus Alkylhaloiden und Ammoniak. Dabei entstehen Gemische von Mono-, Di- und Trialkylaminen, die dann erst getrennt werden müssen. Primäre Amine entstehen ferner durch Reduktion der Nitrokörper $\text{R}\cdot\text{NO}_2$ (s. u.) oder der Nitrile $\text{R}\cdot\text{CN}$.

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

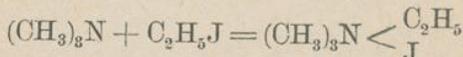


ferner mit salpetriger Säure Alkohole (§ 11).

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

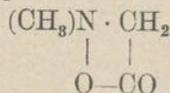


$(R)_3N$, tertiäres Amin wird durch salpetrige Säure nicht verändert. Die Amine sind basische Stoffe, insofern als sie mit Säuren Salze bilden, analog den Ammoniumsalzen, wobei anstatt des Kation (vgl. anorg. Ch.) NH_4 ein alkyliertes Kation RNH_3 resp. R_2NH auftritt. Der Stickstoff ist also dabei fünfwertig und nimmt dadurch basenbildende Natur an. So gibt es also Salze RNH_3Cl usw. Am stärksten wird die Baseneigenschaft, wenn man dem Stickstoffrest durch Bindung an vier Alkylgruppen die Möglichkeit nimmt, durch hydrolytischen Zerfall wieder in NH_3 überzugehen. Dann bilden sich die sogenannten quaternären Ammoniumverbindungen mit dem Kation $(R)_4N$, das total dissoziierte Salze bildet, z. B. $(CH_3)_4NCl$, und dessen Hydrate $(R)_4N \cdot OH$ sehr starke Basen sind und sich wie KOH verhalten, z. B. an der Luft CO_2 anziehen. Diese Verbindungen entstehen aus tertiären Aminen durch Anlagerung von Alkylhaloiden, z. B.



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

Die Amine sind leicht flüchtig, die niederen Glieder gasförmig; die quaternären Basen sind nicht flüchtig. Zu den Ammoniumbasen gehören auch die Betaine, häufig vorkommende Stoffe der Pflanzenwelt. Das Betain selbst, das man auch vom Glykokoll (S. 73) ableiten kann, hat die Formel



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

ähnliche, dieselbe Gruppierung tragende Stoffe Betaine benannt worden.

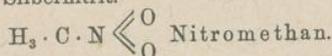
Methylamin CH_3NH_2 in der Heringslake. Gas, Kp. -6° .

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

Verwandt mit den Aminen sind die Alkylhydrazine, die sich vom **Hydrazin** oder Diamin $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$ durch Einführung einer Alkylgruppe ableiten. Besonders wichtig für die Untersuchung der Zucker (§ 78) sind die Hydrazine der aromatischen Reihe (z. B. Phenylhydrazin).

Nitroverbindungen

RNO_2 . Isomer den Estern der salpetrigen Säure (§ 43). Aus Alkyljodid und Silbernitrit.



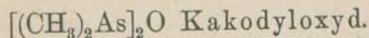
Auch Repräsentanten der in der Benzolreihe so wichtigen Diazoverbindungen (§ 84) finden sich in der Fettreihe: Diazomethan $\text{H}_2\text{C} : \text{N} : \text{N}$. Sehr giftiges Gas.

§ 47.

Phosphine und Arsine.

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

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



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

Metallverbindungen.

Metallalkyle z. B.:

Zinkäthyl $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ aus Äthyljodid und Zink.

An der Luft selbstentzündlich. Wird durch Wasser zersetzt. Andere, wie die Quecksilber- und Zinnalkyle, sind gegen Luft und Wasser beständig.

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

Fettsäuren.

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

HCOOH Ameisensäure (Ac. formicicum)

CH_3COOH Essigsäure (Ac. aceticum)

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

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

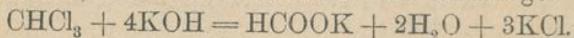
$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ Valeriansäuren usw. usw.

§ 48.

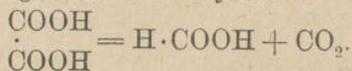
Ameisensäure $\text{H} \cdot \text{COOH}$.

Vorkommen: In den Ameisen, Brennesseln, Fichtennadeln, in einigen tierischen Sekreten, z. B. Schweiß.

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



Darstellung: 1. Durch Erhitzen von Oxalsäure bei Gegenwart von Glycerin:



2. Aus $\text{CO} + \text{Natronkalk}$ bei 210° unter Druck erhält man direkt Natriumformiat.

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

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

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

Ihre Salze werden Formiate genannt.

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

Quecksilberformiat in der Medizin angewendet.

Ameisensäureäthylester HCOOC_2H_5 .

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

§ 49.

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

Vorkommen: In einigen pflanzlichen Säften und in tierischen Geweben.

Synthese: durch Oxydation (§ 19) des Äthylalkohols.

Darstellung: 1. durch Gärung aus Alkohol. Alkohol geht in verdünnter Lösung (bis 15%) bei Gegenwart stickstoffhaltiger Substanzen an der Luft mit Hilfe der Essigpilze, z. B. *Bacterium aceti*, Essigmutter, in Essigsäure über. Dabei ist ein oxydierendes Ferment, Alkoholoxydase (§ 106) tätig, die auch in tierischen Geweben aufzufinden ist.

Schnellessigfabrikation: Man feuchtet in einem Faß Buchenspäne mit Essig an und läßt dann immer neue Mengen verdünnten Alkohols zutropfen.

Dann wird bei Luftzutritt durch die vorhandenen Keime der Alkohol zu Essigsäure oxydiert.

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

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

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

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

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

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

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

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

Kupferacetat im Schweinfurter Grün, das außerdem noch Kupferarsenit enthält. Sehr giftige Malerfarbe.

Essigsäures Kupfer nennt man Grünspan: während die sog. Patina oder edler Grünspan (der

grüne Überzug alter Bronzestatuen) aus kohlen-
saurem Kupfer besteht.

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

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

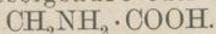
Im Stamm substituiert sind:

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

Ähnlich Di- und Trichloressigsäure.

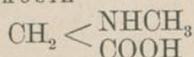
Aus Chloressigsäure mit Ammoniak erhält man die

Aminoessigsäure oder **Glykokoll**



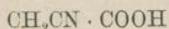
Farblose, süßschmeckende Krystalle (Leimsüß, γλυκο-
κόλλον).

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

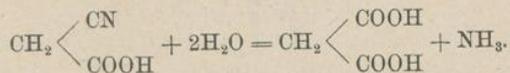


Glykokoll geht durch salpetrige Säure wie alle Amine
in den entsprechenden Alkohol, hier also die Oxy-
essigsäure oder **Glykolsäure** $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{COOH}$ über.

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



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



§ 50.

Höhere Fettsäuren.

Propionsäure C_2H_5COOH .

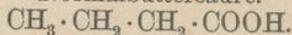
Aus dem zugehörigen primären Alkohol durch Oxydation. Aus dem Nitril C_2H_5CN (Äthylcyanid) durch Verseifen; ferner durch Gärung aus milchsaurem Kalk.

Flüssigkeit von scharfem Geruch und saurem Geschmack.

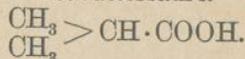
Aminopropionsäure, Alanin, Spaltungsprodukt der Eiweißkörper s. § 105.

Buttersäuren. 2 Isomere.

Normalbuttersäure.



Isobuttersäure.



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

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

Dicke Flüssigkeit von unangenehm ranzigem Geschmack, mit Wasser mischbar.

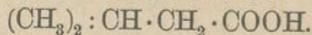
Ihr Äthylester ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die als Ananasäther verwendet wird (zu Fruchtbonbons).

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

Valeriansäuren. 4 Isomere.

Normalvaleriansäure $CH_3(CH_2)_3COOH$.

Gewöhnliche Valeriansäure.



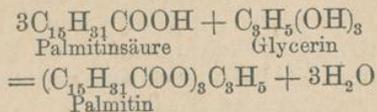
Im Schweiß, in *Valeriana officinalis* (Baldrianwurzel). Wirkt ätzend. Ihre Ester finden sich in

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

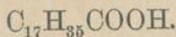
Kaprinsäure $C_5H_{11}COOH$. In der Ziegenbutter.
Kaprylsäure $C_7H_{15}COOH$ } in der Ziegenbutter und
Kaprinsäure $C_9H_{19}COOH$ } im Kokosnußöl.

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

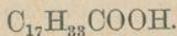
Palmitin¹⁾ ist der Triglycerinester der Palmitinsäure



Analog **Stearin** der Glycerinester der Stearinsäure



Olein der Glycerinester der ungesättigten Ölsäure



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

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

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

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

Zu Kerzen benutzt man die Stearinsäure selbst, die nebenbei auch die Palmitinsäure enthält. Fett wird durch Ausfrierenlassen und Abpressen vom Olein befreit und der Rückstand, der also vorwiegend aus Palmitin und Stearin besteht, durch Säuren oder durch gespannten Wasserdampf verseift, wobei die Ester in die freie Säure und Glycerin zerfallen. Die Säuren werden dann gereinigt und direkt auf Kerzen verarbeitet. Meist setzt man ihnen etwas Paraffin oder Wachs zu, um das Brüchigwerden zu verhindern. In neuerer Zeit benutzt man ein in den Rizinussamen sich findendes Ferment, Lipase, das Fette bei gewöhnlicher Temperatur in Fettsäure und Glycerin spaltet, im Großbetrieb zur Gewinnung der beiden Produkte.

Seifen sind Kali- und Natronsalze der Fettsäuren.

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

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

Seife). Nach dem eben erwähnten Fermentverfahren benützt man die freien Säuren zur Seifenfabrikation. Man setzt den Seifen vielfach wohlriechende Stoffe oder auch Arzneimittel zu: Carbolseife, Teerseife, Ichthyolseife usw.

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

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

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

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

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

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

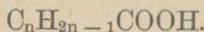
Nicht zu den eigentlichen Fetten gehörig, sondern Ester eines komplizierten Alkohols, des Cholesterins, mit Ölsäure und Stearinsäure sind die Wollfette (Adeps lanae, Lanolin), die aus der ungereinigten Schafwolle dargestellt und als ausgezeichnete, weil etwas Wasser aufnehmende Salbengrundlage viel verwendet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

stitution noch nicht völlig aufgeklärt ist, enthält einen aus mehreren hydrierten Benzolringen bestehenden Kern. Es ist der einzige tierische Vertreter der Gruppe der Sterine, von denen eine ganze Anzahl als Phytosterine im Pflanzenreich vorkommt. Cholesterin findet sich frei und als Fettsäureester im Gehirn, Blut usw.

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

§ 51.

Ungesättigte Säuren.



Ölsäurereihe.

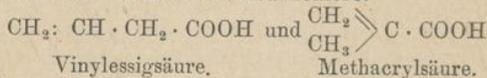
Sie entstehen aus den Fettsäuren, wie die Olefine aus den Paraffinen: aus den Bromprodukten durch Bromwasserstoffabspaltung mit alkoholischem Kali.

Akrylsäure aus α -Brompropionsäure:

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

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

Außerdem noch zwei Strukturisomere.



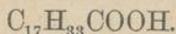
Vynlessigsäure.

Methacrylsäure.

Letztere im Kamillenöl.

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

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



Kommt als Triglycerinester in den Fetten vor (**Olein**). Ihr Natriumsalz ist die Venetianische Seife. Das

Olein ist flüssig und bildet den Hauptbestandteil der flüssigen Fette (s. o.), z. B. des Olivenöls und Fischtrans. Durch Verseifen wird aus dem Olein die Ölsäure hergestellt. Farbloses Öl.

Ölsäure ist leicht oxydabel, bei stärkerer Einwirkung zerfällt sie, bei geringfügiger (Luft, Talgigwerden der Fette s. S. 76) geht sie in Oxystearinsäure usw. über.

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

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

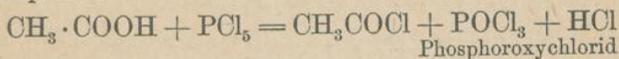
Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$ im Rüböl.

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

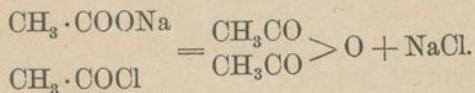
§ 52.

Säurederivate.

Acetylchlorid (§ 21) aus Essigsäure und Phosphorpentachlorid:

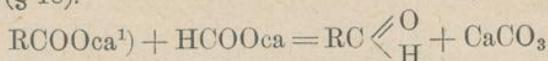


Flüssigkeit, erstickend riechend, stark ätzend. Durch Wasser zersetzt in Salzsäure und Essigsäure. Gibt mit essigsaurem Natron Essigsäureanhydrid:

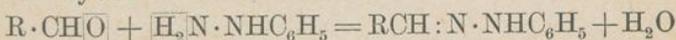


Essigsäureanhydrid oder Acetyloxyd. Flüssigkeit, heftig riechend. Führt leicht in Alkohol- und Aminogruppen Acetylreste ein (ebenso wie Acetylchlorid):

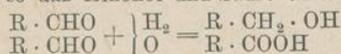
indem man die Kalksalze mit ameisensaurem Kalk erhitzt (§ 18).



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



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



Diese *Cannizzarose* Reaktion spielt anscheinend im tierischen Stoffwechsel eine sehr große Rolle beim Abbau der Zucker (Näh. s. meinen Grundr. d. Biochemie.)

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

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

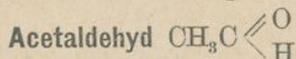
Eigenschaften: Bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, Kp. -20° . Käufliche Lösung (Formol, Formalin) enthält ca. 40 %. Sehr leicht oxydierbar zu Ameisensäure. Reduziert stark, polymerisiert sich leicht zu Paraformaldehyd. Wichtiges Desinfektionsmittel und Konservierungsmittel für anatomische Präparate.

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

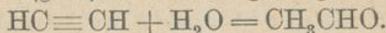
Formaldehyd geht durch eine einfache Polymerisierung durch Basen in Zucker über (Formose, Gemisch mehrerer Zucker). Diese Reaktion spielt in dem Stoffwechsel der Pflanzen eine entscheidend wichtige Rolle, denn wie schon *v. Baeyer* vermutete und

¹⁾ ca = $\frac{1}{2}$ Ca.

Rich. Willstätter kürzlich endgiltig nachwies, ist Formaldehyd das erste Assimilationsprodukt der grünen Pflanze. Diese reduziert unter Verbrauch der strahlenden Energie der Sonne das Kohlendioxyd CO_2 mit Hilfe des als Katalysator wirkenden Farbstoffes der Blätter, des Chlorophylls, zu HCHO , wobei aus dem Wasser Sauerstoff frei wird, und aus dem Formaldehyd entsteht dann Zucker und Stärke resp. Cellulose (§ 80).



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



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

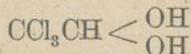
Durch Einwirkung von Chlor auf Aldehyd entsteht der Trichloraldehyd, das **Chloral** CCl_3CHO .

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

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



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



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

Allylaldehyd $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CHO}$ ist der dem Allylalkohol entsprechende ungesättigte Aldehyd; wird wegen seines stechenden, die Schleimhäute schon in geringen Mengen heftig reizenden Geruchs als **Akrolein** (acer scharf, olere riechen) bezeichnet.

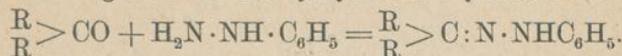
Entsteht bei der Destillation von Glycerin und auch der Fette. Der Geruch beim Auslöschten einer Kerze und des angebrannten Fettes rührt von Akrolein her. Aus seinem Dibromid $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COH}$ hat *Emil Fischer* synthetisch Traubenzucker aufgebaut (§ 78). Ein wichtiger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

§ 54.

Ketone.

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

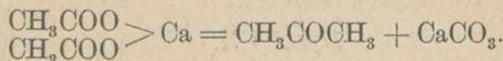
Entstehen bei der Oxydation sekundärer Alkohole. Auch sie geben mit Phenylhydrazin Hydrazone:



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

Entsteht bei der trockenen Destillation des Holzes.

Darstellung: Aus essigsäurem Kalk durch trockene Destillation.



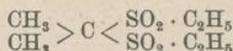
Auch aus Essigsäure direkt durch Abspaltung von H_2O und CO_2 . Bildet sich im Organismus als abnormes Stoffwechselprodukt, insgemein mit Acetessigsäure (S. 91) und β -Oxybuttersäure, z. B. bei Diabetes mellitus. Kommt dann im Harn vor (Acetonurie), ebenso in der Atemluft.

Farblose, obstartig riechende Flüssigkeit. Kp. 56° .

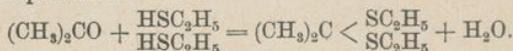
Aceton wird fabrikmäßig in großen Mengen dargestellt, da er sowohl als Lösungsmittel für Harze usw.,

zur Synthese von Arzneimitteln, vor allem aber als Motorentreibmittel und zur Herstellung von künstlichem Kautschuk (S. 55) gebraucht wird. Neben dem als Nebenprodukt der Holzbearbeitung gewonnenen essigsäuren Kalk (Graukalk S. 72), dienen als Ausgangsmaterial zuckerhaltige Stoffe, die durch eine spezifische Bakteriengärung (*Bacillus macerans*) in Aceton übergehen, sowie das Acetylen aus Calciumcarbid, das durch verschiedene katalytische Oxydationen in Essigsäure übergeführt wird.

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



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

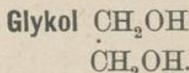


Ähnlich konstituiert sind Trional und einige andere Schlafmittel.

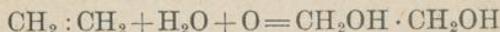
§ 55.

Mehrwertige Alkohole.

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



Aus Äthylenbromid und kohlensaurem Kali oder durch Oxydation von Äthylen:

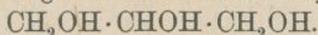


(Oxydationsprodukte s. § 27, 28).

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

§ 56.

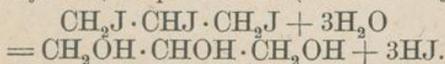
Ein dreiwertiger Alkohol ist das **Glycerin**



Historisches: 1779 von *Scheele* entdeckt.

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

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



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

Darstellung: durch **Verseifung der Fette** mit Schwefelsäure oder Kalkwasser. Im ersten Fall findet sich das Glycerin als Schwefelsäureester in der Lösung. Dieser wird durch Kochen mit Kalk zerlegt, der schwefelsaure Kalk abfiltriert und das Glycerin mit Wasserdampf überdestilliert und gereinigt. Eine andere Darstellung ist Spaltung der Fette durch das Enzym des Ricinusamens (S. 76).

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

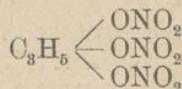
Eigenschaften: Farblose, zähe Flüssigkeit, vom Sp. G. 1,27, erstarrt erst bei starker Kälte. Rein süßer Geschmack, ungiftig. Löst sich nicht in Äther, ist aber in jedem Verhältnis mit Alkohol und Wasser mischbar.

Verwendung: Als Zuckersurrogat zu Likören, Kunstweinen usw. Wegen seiner Eigenschaft, nicht einzutrocknen, zu Stempelfarben und, mit Leim gemischt, zu Buchdruckwalzen; als „Sperrflüssigkeit“ für Gasuhren, da es nicht einfriert. Ferner zu Seifen, als

Heilmittel, vor allem aber zur Darstellung von Nitroglycerin und in der Farbstofftechnik. Am wichtigsten sind die Ester, die das Glycerin als dreiwertiger Alkohol bildet.

Ester der Salpetersäure.

Nitroglycerin = Glyceryltrinitrat.



Darstellung: Aus Glycerin, konz. Schwefelsäure und Salpetersäure.

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

Verwendung: Man läßt es von Kieselgur (Infusorienerde) aufsaugen. Dann bildet es das sogenannte **Dynamit**, das gegen Stoß unempfindlich ist und nur durch Knallquecksilber (S. 105) zur Explosion gebracht werden kann. Eine Mischung mit 7% Kollodiumwolle ist die Sprenggelatine. Nitroglycerin wird auch in der Heilkunde bei Herzkrankheiten angewendet, wie Amylnitrit (S. 64).

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

Über die Fettsäureester s. S. 75.

§ 57.

Vier- und höherwertige Alkohole.

Feste Krystalle von süßem Geschmack.

Ein vierwertiger Alkohol ist der Erythrit $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_4$, der in vielen Flechten vorkommt, und zwar als Ester der Orsellinsäure.

Fünfwertige Alkohole, Pentite.

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

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

Xylit analog aus Xylose.

Adonit analog aus Ribose, kommt auch } (*Fischer.*)
in der Natur vor.

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

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

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

Ihm stereomer:

Sorbit. In den Vogelbeeren; durch Reduktion von Traubenzucker.

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

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

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

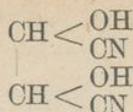
Einfachster Oxyaldehyd ist der Glykolaldehyd $CH_2OH \cdot CHO$, gleichzeitig einfachster Zucker (Diose).

Ein zweiwertiger Aldehyd ist das

Glyoxal, COH

COH

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



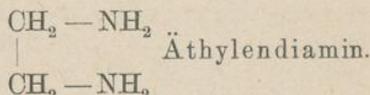
Dies ist das Nitril der Weinsäure, in die es beim Verseifen übergeht.

Methylglyoxal $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHO}$ ist deswegen zu erwähnen, weil es wahrscheinlich bei der Gärung der Zucker als Zwischenprodukt entsteht. (§ 78.) Geht durch Oxydation in Brenztraubensäure (S. 92) über.

§ 58.

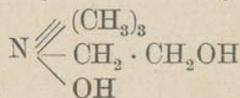
Kompliziertere Aminoverbindungen.

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



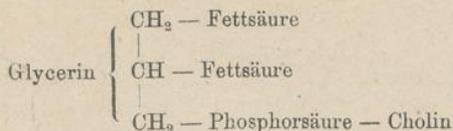
Die höheren entstehen bei der Fäulnis der Eiweißstoffe durch Abspaltung von CO_2 aus den Aminosäuren (§ 60), so aus Ornithin Putrescin, Tetramethyldiamin $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ und aus Lysin das Kadaverin (Pentamethyldiamin) $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$.

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



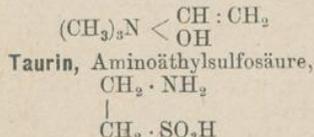
z. B. in der Galle. In einer esterartigen Verbindung mit Glycerinphosphorsäure und Fettsäuren (Stearinsäure u. a.) bildet es das Lecithin, das im Eidotter, im Gehirn vorkommt und eine große Bedeutung im Zellstoffwechsel besitzt. Es ist aber noch nicht mit Sicherheit rein dargestellt. Wahrscheinlich ist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

eithin ein Gemisch mehrerer ähnlich gebauter Stoffe von folgendem Grundtypus.



Schon bei diesem „Normaltyp“ des Lecithins können verschiedene Fettsäuren vorhanden sein; es gibt aber außerdem noch eine ganze Reihe ähnlicher Stoffe (Phosphatide), die auch andere Basen enthalten, z. B. den Aminoäthylalkohol $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$, auch Colamin genannt. Genauer sind nur wenige bekannt, z. B. Cuorin, Kephalin. Es gibt auch Phosphatide mit mehreren P-Atomen.

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



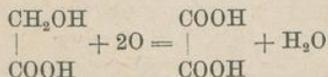
an Chölsäure gebunden als Taurochölsäure in der Galle, entsteht im Tierkörper aus dem Cystin der Eiweißstoffe (§ 105).

§ 59.

Alkoholsäuren.

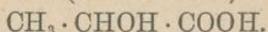
Die Alkoholsäuren oder Oxysäuren vereinigen die Charaktere einer Säure mit denen eines Alkohols. Sie entstehen ganz normalerweise aus den Haloiden der Fettsäuren durch Alkalien (Wasseraufnahme).

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



Oxypropionsäuren; Milchsäuren:

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



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

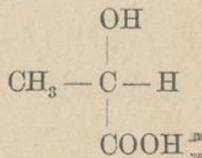
Synthese: Aus α -Brompropionsäure durch Alkalien. Aus Acetaldehyd über das Cyanhydrin.

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

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

Die konzentrierte Lösung von Milchsäure wirkt energisch ätzend.

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



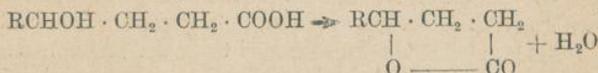
folglich gibt es zwei stereomere Modifikationen. Die gewöhnliche Milchsäure (Gärungsmilchsäure) ist ein Gemisch beider; man kennt aber auch die rechtsdrehende Modifikation, die sog. Fleischmilchsäure oder Paramilchsäure, die im Tierkörper (Muskeln usw.) sich findet, und auch die „Links“milchsäure. Beide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

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

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

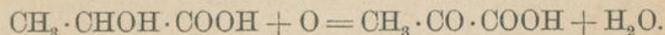
1- β -Oxybuttersäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, als wichtiger Harnbestandteil bei schwerer Zuckerkrankheit und anderen Stoffwechselstörungen (Acidosis). Entsteht wohl durch Reduktion aus Acetessigsäure (s. unten).

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



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

Die einfachste ist die Brenztraubensäure, die aus Milchsäure entsteht:



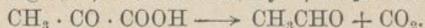
Sie entsteht auch durch trockene Destillation der Traubensäure (daher der Name).

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

erscheint. Ferner entsteht durch Abspaltung von CO_2 Aceton (§ 54). (Näh. s. Grundriß der Biochemie.)

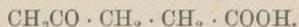
Wahrscheinlich entstehen im Stoffwechsel vorübergehend noch andere Ketonsäuren aus den Aminosäuren durch Oxydation, doch ist darüber Sicheres noch nicht bekannt.

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



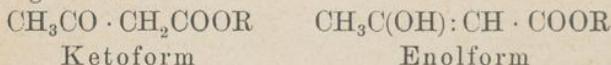
Unter bestimmten Bedingungen läßt sich aber auch Äthylalkohol erhalten. Wahrscheinlich ist also die Brenztraubensäure eins der hypothetischen Zwischenprodukte (§ 78) der Gärung, da sie ja auch leicht in Milchsäure übergeht (s. a. S. 88).

Eine γ -Ketonsäure ist die Lävulinsäure



Entsteht durch Kochen aller Hexosen mit HCl.

Bei den Ketonsäuren ist die eigentümliche Erscheinung der Tautomerie oder Desmotropie besonders auffallend, die sich auch sonst vorfindet. So besteht z. B. der Acetessigester aus zwei Substanzen, von denen die eine ein wirkliches Keton, die andere ein ungesättigter Alkohol ist:



Bei den Estern selbst sind beide Formen gemischt, und gehen sehr leicht ineinander über (durch Bindungswechsel, Desmotropie). In einigen Fällen kann man sie allerdings auch rein darstellen. In den Derivaten sind aber beide Reihen durchaus verschieden und beständig. Diese Erscheinung ist für das Verständnis vieler chemischer Vorgänge von großer Wichtigkeit.

§ 60.

Aminosäuren

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

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

d-Aminovaleriansäure (Valin).

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

ferner auch Diaminosäuren:

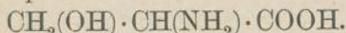
Diaminovaleriansäure (Ornithin),

Diaminokapronsäure (**Lysin**).

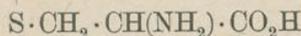
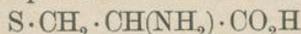
Ein kompliziertes Derivat des Ornithins ist das **d-Arginin**.

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

Eine Aminomilchsäure ist das Serin, ebenfalls ein Eiweißspaltprodukt.

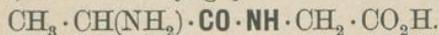


Analog das l-Cystein, Aminothiomilchsäure $\text{SH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$. Oxydiert sich schon an der Luft zu **l-Cystin**, einem wichtigen schwefelhaltigen Eiweißspaltprodukt.



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

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

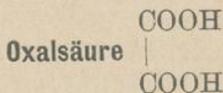


Er hat so schon bis zu 18 Aminosäuren aneinander gebunden. Die so erhaltenen Substanzen gleichen sehr er-

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

§ 61.

Zweibasische Säuren.



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

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

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

3. aus den zugehörigen primären Alkoholen durch Oxydation:

- a) aus dem Glykol,
- b) aus der Glykolsäure.

Darstellung: Durch Erhitzen von Zucker oder anderen Kohlehydraten (Sägespäne) mit Salpeter-säure oder Schmelzen mit Kalihydrat (daher der Volksname Zuckersäure).

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

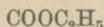
Kaliumsalz. Das saure Kaliumsalz



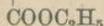
ist das sog. Kleesalz, das als Reinigungsmittel (Fleckwasser), z. B. gegen Tintenflecke angewendet wird, da es Eisenoxyd löst.

Ferrokaliumoxalat in der Photographie (Oxalatenwickler).

Ester: COOC_2H_5 Äthyloxalsäure



Oxalsäureäthylester.



Amide: CONH_2



Oxamidsäure.



Oxamid. Geht durch Phosphorsäureanhydrid in Cyan über.

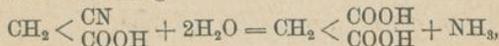


§ 62.

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

Vorkommen: in den Runkelrüben.

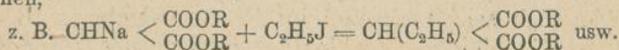
Synthese: Aus dem zugehörigen Nitril, der Cyanessigsäure, durch Verseifung.

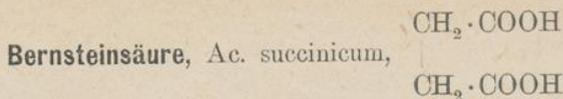


gibt beim Erhitzen mit P_2O_5 das interessante Kohlensuboxyd



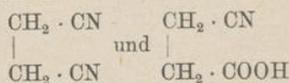
Der Malonsäureäthylester zeigt die Eigenschaft, daß sein Methylenwasserstoff durch ein oder zwei Na-Atome ersetzt werden kann. Diese Na-Verbindungen können dann mit allerlei Haloiden gekoppelt werden und so mannigfache Synthesen ermöglichen,





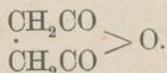
Vorkommen: Im Bernstein und einigen anderen Harzen, in Mohnarten, in unreifen Weintrauben, als Nebenprodukt bei jeder alkoholischen Gärung (im Bier usw.).

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

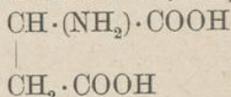


Darstellung: Durch Destillation von Bernstein oder Gärung von äpfelsaurem Kalk.

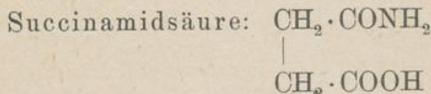
Eigenschaften: Monokline Tafeln von schwach säuerlichem Geschmack. Geht leicht in ihr Anhydrid (Succinanhydrid) über:



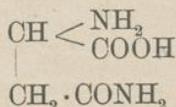
1-Aminobernsteinsäure, Asparaginsäure:



ist ein wichtiges Spaltungsprodukt der Eiweißkörper. Isomer damit:



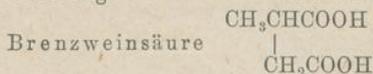
Aminosuccinamidsäure, **Asparagin**



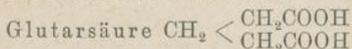
findet sich sehr verbreitet im Pflanzenreiche, z. B. in jungen Schöbllingen, im Spargel, oft in großen Mengen.

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

Höhere Homologe der Bernsteinsäure sind:



durch trockene Destillation von Weinsäure.

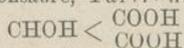


durch Verseifung des Trimethyldicyanides. (S. 127). d-Aminoglutarsäure, Glutaminsäure, Eiweißspaltungsprodukt.

§ 63.

Zweibasische Oxysäuren.

Oxymalonsäure, Tartronsäure.

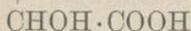
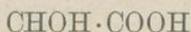


Oxybernsteinsäure, Äpfelsäure.

Vorkommen: In vielen unreifen Früchten.

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

Dioxybernsteinsäure, **Weinsäure**. Acidum tartaricum.



Enthält 2 untereinander gleichwertige asymmetrische Kohlenstoffatome, woraus sich das Vorhandensein von verschiedenen Stereoisomeren ergibt. Diese sind:

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

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

Das saure Kaliumsalz ist der **Weinstein**, *Cremer tartari*; das Kaliumnatriumsalz das *Seignettesalz*. Kupfervitriol, Natronlauge und *Seignettesalz* in ganz bestimmter Mischung sind die Bestandteile der **Fehlingschen Lösung** (S. 109).

Kaliumantimonyltartrat, $K(SbO)C_4H_4O_6$, ist der **Brechweinstein**. Aus Weinstein und Antimonoxyd. Giftig. Wird als Brechmittel und in der Färberei verwendet.

Die Rechtsweinsäure dreht die Ebene des polarisierten Lichts nach rechts.

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

3. Vermischt man die Lösungen beider, so entsteht die inaktive **Traubensäure**, *Acidum racemicum*. Läßt sich wieder in Rechts- und Linksweinsäure zerlegen. Als Mittel dazu benutzt man entweder die Salzbildung mit optisch aktiven Basen, z. B. Alkaloiden; oder aber man läßt Pilze einwirken, die nur eine Form verzehren, die optisch entgegengesetzte verschonen. Diese beiden Methoden benutzt man jetzt generell zur Trennung solcher „racemischen“ (r-) Gemische¹⁾. Entsteht synthetisch aus Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd neben

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

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

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

§ 64.

Mehrwertige zweibasische Alkoholsäuren.

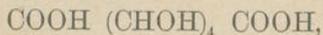
Trioxyglutarsäure $\text{COOH}(\text{CHOH})_3\text{COOH}$ entsteht aus den Pentiten und den ihnen entsprechenden Pentosen durch Oxydation.

Zu den Hexosen gehören die Säuren:

Zuckersäure aus Sorbit und Traubenzucker,
Mannozuckersäure aus Mannit und Mannose,
Schleimsäure aus Dulcit und Galaktose,

Talochleimsäure aus Talit, Talose,
durch Oxydation.

Alle von der Formel

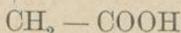
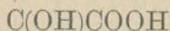
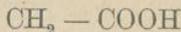


und untereinander stereomer.

§ 65.

Drei- und mehrbasische Säuren.

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



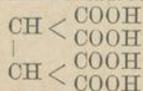
Vorkommen: In vielen Früchten: Zitronen, Johannisbeeren usw.

Darstellung: Aus Zitronensaft mittels des Calciumsalzes.

Große rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser.

Zitronensäure ist dreibasisch, da sie drei Carboxyle enthält.

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



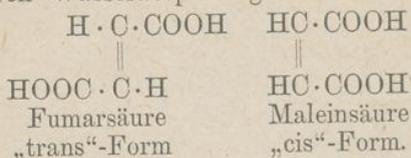
So ist man bis zu vierzehnbasischen Säuren gelangt.

§ 66.

Ungesättigte zweibasische Säuren.

Fumarsäure und Maleinsäure

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



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

Cyanverbindungen.

§ 67.

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

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

Sehr interessant sind die Isomerieverhältnisse in der Cyangruppe.

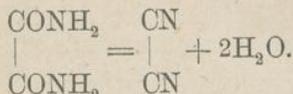
Besonders charakteristisch sind endlich die Polymerisationen, die zum Tricyan $(C_2N_2)_3$ und seinen Verbindungen führen, den sogenannten Cyanurverbindungen.

Cyan C_2N_2 , $N:C—C:N$.

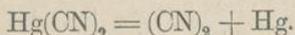
Vorkommen. In den Hochofengasen.

Synthese: Aus C und N bei hoher Temperatur.

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



Darstellung: Aus Quecksilbercyanid durch Erhitzen.



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

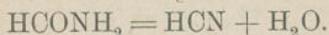
§ 68.

Cyanwasserstoff, Blausäure $\text{H—C}\equiv\text{N}$.

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

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

2. Als Nitril der Ameisensäure aus Formamid durch Wasserentziehung:



3. Aus den Cyanmetallen durch stärkere Säuren:



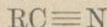
ebenso aus gelbem Blutlaugensalz durch verdünnte Schwefelsäure (gewöhnliche Darstellung).

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

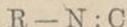
Offizinell in sehr geringer Menge in *Aqua amygdalarum amararum*.

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

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

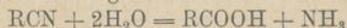


Die Isonitrile (Carbylamine) (§ 11) sind Derivate der Formel

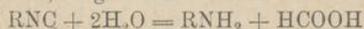


mit zweiwertigem Kohlenstoff.

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



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

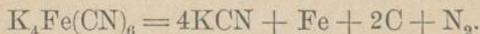


und lassen sich auch aus den Aminen darstellen (§ 46).

Salze der Blausäure:

Cyankalium.

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



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

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

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

Baryumcyanid aus Baryumcarbid BaC_2 durch Erhitzen in Stickstoff.

Silbercyanid ist dem Chlorsilber sehr ähnlich.

Quecksilbercyanid dient zur Darstellung von Cyan, löslich in Wasser.

§ 69.

Doppelcyanide.

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

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

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

Bildung: durch Auflösen von Eisen in Cyankalium.

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

großen Teil des Cyans des Rohgases an Eisen gebunden enthält.

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

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

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

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

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

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

	Eisenoxydulsalze	Eisenoxydsalze
Gelbes Blutl.	weißer Niederschlag	Berliner Blau
Rotes Blutl.	Turnbulls Blue	braune Färbung

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

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

§ 70.

Halogen- und Sauerstoffverbindungen des Cyans.

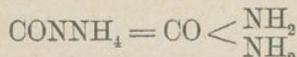
Chlorcyan $CNCl$. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit, Kp. 15° .

Analog Brom- und Jodcyan, beide fest.

Cyanurchlorid, polymer dem Chloreyan. $(CN)_3Cl_3$.
Cyansäure, $CONH$. Flüssigkeit, sehr zersetzlich,
geht über 0° über in Cyanursäure $(CONH)_3$.

Cyansaures Ammoniak.

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

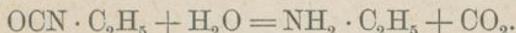


(erste Synthese einer „organischen“ Substanz aus an-
organischen Stoffen). Harnstoff kann sich umgekehrt
wieder in Cyansäure umlagern.

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

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

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



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

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

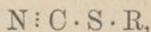
Ersetzt man den Sauerstoff der Cyansäure durch
Schwefel, so erhält man die Sulfocyansäure, von
der Formel $N:C \cdot S \cdot H$. Ihre Salze haben auch das
Metall am Schwefel, analog den Cyanaten. Man nennt
sie Rhodanide.

Sulfocyankalium, Rhodankalium CSNK.

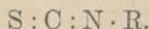
Aus gelbem Blutlaugensalz, Schwefel und K_2CO_3 .

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

Rhodanammonium wird in der Färberei verwendet. Dargestellt aus CS_2 , NH_3 und Alkohol. Auch bei der Sulfocyan säure gibt es zwei verschiedene Alkylverbindungen. Die eigentlichen Rhodanester haben im Gegensatz zu den Cyansäureestern die Formel



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



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

Am bekanntesten das ungesättigte

Allylsenföl, C_3H_5NCS .

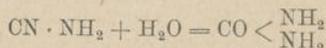
Hauptbestandteil des Senföls. Im Senfsamen findet sich das Glykosid (§ 97) Sinigrin, das durch das gleichzeitig darin enthaltene Ferment Myrosin in Traubenzucker, saures Kaliumsulfat und Allylsenföl zerlegt wird.

Zahlreiche andere Senföle in anderen Pflanzen.

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



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



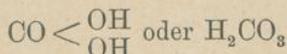
Schwache Säure, bildet mit Metallen wichtige Salze, besonders

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

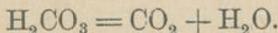
§ 71.

Kohlensäurederivate.

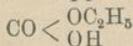
Die Kohlensäure ist eine zweibasische Säure von der Formel



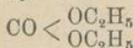
Sehr schwache Säure. In wässrigen Lösungen nur in geringer Konzentration beständig; der Hauptanteil zerfällt sofort in Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) und Wasser:



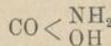
Ihre Salze werden bei der anorganischen Chemie besprochen, ihre Chloride, Amide, Ester usw. dagegen gehören zur organischen. Die Kohlensäure bildet wie jede zweibasische Säure zwei Reihen von Derivaten, einfach substituierte und doppelt substituierte



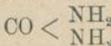
Äthylkohlensäure



Kohlensäureäthylester

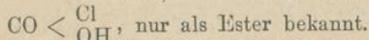


Carbaminsäure (Aminokohlensäure)



Kohlensäureamid (Carbamid, Harnstoff) usw.

Monochlorid der Kohlensäure, Chlorkohlensäure



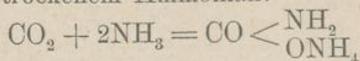
Heißt auch Chlorameisensäureester $\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$. Reagiert wie ein Säurechlorid.

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

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

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

Carbamidsaures Ammoniak direkt aus Kohlendioxyd und trockenem Ammoniak:



in die es beim Erhitzen wieder zerfällt.

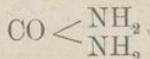
Carbamidsäureäthylester, **Urethan**



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

§ 72.

Harnstoff, Carbamid.



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

Synthesen: Aus cyansaurem Ammonium durch Erhitzen mit Wasser (S. 105) (*Wöhler* 1828).

Aus Phosgen und Ammoniak.

Darstellung: Aus Harn durch Eindampfen und Ausscheidung durch Salpetersäure.

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

Harnstoff ist eine schwache Base, bildet mit Säuren Salze. Ferner gibt er charakteristische Doppelsalze, z. B. Harnstoff-Quecksilberchlorid.

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

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

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

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

Pathologisch finden sich im Harn:

Zucker bei Diabetes mellitus.

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

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

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

Quantitative Methoden:

a) Titration mit *Fehlingscher* Lösung;

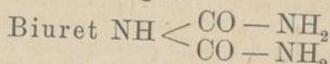
b) Polarisierung (Saccharimeter);

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

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

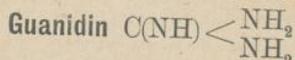
Wichtige pathologische Harnbestandteile sind ferner Gallenfarbstoffe, Eiweißspaltprodukte (Aminosäuren), Aceton, Acetessigsäure, -Oxybuttersäure; ferner finden sich noch vereinzelt andere Stoffe im Harn, z. B. manche Arzneimittel, entweder unverändert oder (meist an Schwefelsäure, Glykuronsäure oder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

§ 73.



entsteht durch Erhitzen von Harnstoff. Gibt mit Kupfersulfat und Natronlauge eine schöne rotviolette Farbe (Biuretreaktion). Diese Reaktion geben auch andere Verbindungen ähnlicher Konstitution, namentlich einige Eiweißspaltprodukte.

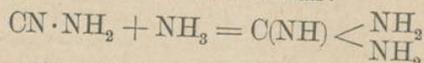
Ein Derivat des Harnstoffs ist ferner das



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

Bildung: Durch Oxydation des Guanins (§ 102).

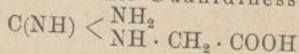
Aus Cyanamid und Ammoniak:



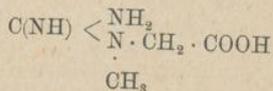
Darstellung: Aus Sulfocyanammonium durch Erhitzen.

Eigenschaften: Starke Base, bildet schöne Salze.

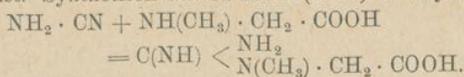
Das Methylderivat einer Guanidinessigsäure



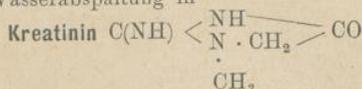
ist das Kreatin,



das im Muskelfleisch vorkommt und aus *Liebig's* Fleischextrakt zu gewinnen ist. Synthetisch aus Sarkosin (S. 73) mit Cyanamid:



Geht durch Wasserabspaltung in



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

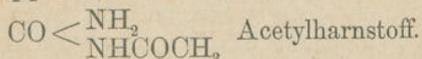
Eine Guanidinaminovaleriansäure ist das *Arginin*, ein Spaltungsprodukt der Eiweißsubstanzen.

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

Ureide und Diureide.

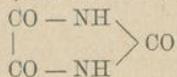
§ 74.

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

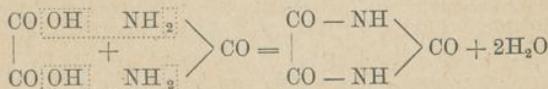


Besonders wichtig sind die Körper, die sich aus einer Kondensation von Harnstoff mit zweibasischen Säuren ableiten, die sogenannten Ureide. Treten hier 2 Moleküle Harnstoff in Reaktion, so entstehen Diureide.

Oxalylharnstoff, Parabansäure

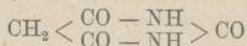


aus Harnstoff und Oxalsäure durch Kondensation:



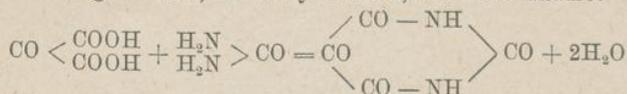
ferner beim oxydativen Abbau der Harnsäure.

Malonylharnstoff, Barbitursäure



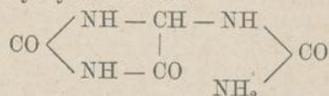
Muttersubstanz wichtiger Schlafmittel, wie Veronal, Medinal, Proponal, Luminal. Ähnlich andere Harnstoffderivate als Schlafmittel

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



entsteht aus Harnsäure durch Salpetersäure (Oxydation).

Allantoin, Glyoxylsäurediureid



im Harn, bes. der Kälber, und in der Amniosflüssigkeit. Aus Harnsäure durch Oxydation im Tierkörper, s. § 102.

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

Kohlehydrate.

Unter dem Namen „Kohlehydrate“ faßt man seit langer Zeit eine große und für den Menschen hochwichtige Klasse von Körpern zusammen, die prozentualiter aus Kohle und Wasser bestehen, und die man deshalb, ehe man ihre Struktur kennen lernte, als Kohlehydrate bezeichnet hat. Einen Teil derselben hat man jetzt genauer studiert, und für sie ist jetzt namentlich durch die klassischen Arbeiten *Emil Fischers* die Konstitution völlig aufgeklärt. Es sind die Zucker. Die wichtigsten Zucker haben die Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ und $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Die ersteren nennt man auch Monosen, die anderen Biosen oder Disaccharide. Die Konstitution der höheren Kohlehydrate, der Stärke, Cellulose usw. (Polyosen), ist nur in großen Zügen bekannt.

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

§ 75.

Die Zucker.

Monosen.

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

Alle Zucker sind entweder **Oxyaldehyde: Aldosen**, oder **Oxyketone: Ketosen**. Weitaus die meisten sind jedoch Aldosen.

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

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

Beim Erhitzen mit Alkalien geben sie braune Produkte.

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

§ 76.

Triosen.

Durch Oxydation von Glycerin entsteht neben Glycerinaldehyd (s. u.) hauptsächlich Dioxyceton:



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



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

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

§ 77.

Pentosen. $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{CHO}$. Sind nicht gärfähig. Geben beim Kochen mit Säuren Furfurol (§ 100), das mit Phloroglucin einen dunkelgrünen Niederschlag gibt. (Bestimmungsmethode für Pentosen und Pentosane). **l-Arabinose** aus Gummi arabicum durch Kochen mit Schwefelsäure. Sie dreht rechts, ist aber trotzdem als l-Arabinose zu bezeichnen; weil sie über ihr Blausäureadditionsprodukt (§ 18) in l-Glucosäure übergeht, also die gleiche Konfiguration wie diese besitzt.

d-Arabinose, aus Traubenzucker herzustellen, dreht links.

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

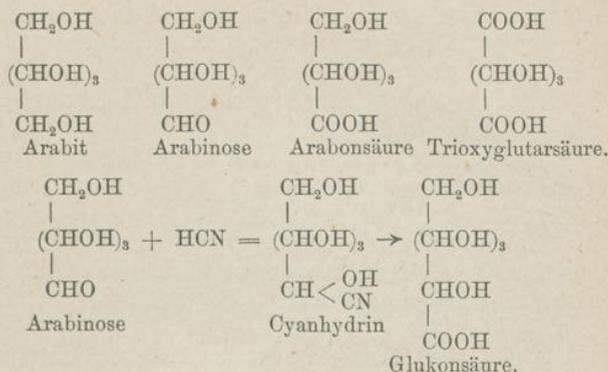
l-Xylose aus Holzgummi, Stroh, Jute, durch Schwefelsäure.

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

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

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

gegeben ist (s. u.). Die folgende Tabelle möge dies erläutern:



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

§ 78.

Hexosen.

Die Hexosen sind Zucker mit sechs Kohlenstoffatomen. Sie entstehen durch Spaltung (Hydrolyse) aus den Kohlehydraten der Rohrzucker- und Stärkegruppe. Alle Hexosen geben beim Kochen mit Säuren Lävulinsäure (S. 92).

Die wichtigste Eigenschaft einiger Hexosen ist ihre Gärfähigkeit.

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

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

Die Gärungen der Hexosen sind hauptsächlich viererlei Art:

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

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

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

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

Doch gären nur die „Rechts“-Verbindungen, also auch die linksdrehende Fruktose. Aus racemischen Formen (§ 63) verzehren die Gärungszellen die d-Form, so daß nur die l-Form zurückbleibt. Auf diese Weise gelangt man häufig von den inaktiven racemischen Formen zu den linksdrehenden, z. B. bei der Weinsäure.

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

Man unterscheidet folgende Hexosen:

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

Glucose (Traubenzucker), auch Dextrose genannt.

Mannose.

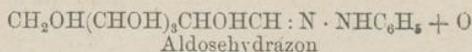
Galaktose.

Talose.

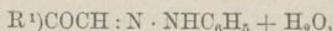
Idose.

Gulose.

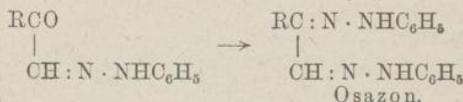
zogen, indem sie zunächst oxydiert wird, und dann auch mit Phenylhydrazin reagiert:



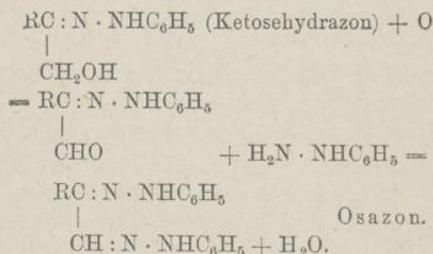
wird erst zu



dann unter Einfluß von noch 1 Mol. Phenylhydrazin:

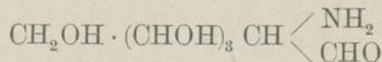


Jetzt unterwerfen wir ein Ketosehydrazon derselben Operation:



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

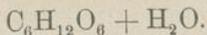
Eine Aminohexose ist das Glucosamin, das dasselbe Osazon liefert wie die Glucose, also die Formel



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

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

d-Glucose, Traubenzucker.



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

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

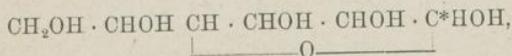
Bildung: Aus Stärke, Glykogen, Cellulose, Milch- und Rohrzucker durch Hydrolyse. Zwischenprodukt bei der Darstellung aus Stärke sind die sogenannten Dextrine, ferner Maltose; bei der Cellulose die Cellobiose.

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

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

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

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



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

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

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

Ein anderes wichtiges Oxydationsprodukt ist die Glucuronsäure $\text{COOH} \cdot (\text{CHOH})_4 \cdot \text{CHO}$, bei der also die Aldehydgruppe intakt geblieben ist. Sie bildet sich auch im Tierkörper und kommt an Phenol usw. gebunden im Harn vor.

Glucose ist der wichtigste Nährstoff unter den Kohlehydraten. Neben ihm kommen nur noch Fructose aus Rohrzucker, Galactose aus Milchzucker in Betracht. Alle anderen Kohlehydrate sind an sich keine Nährstoffe, sie müssen erst durch die Verdauungssäfte gespalten werden, wobei Stärke und Glykogen nur d-Glucose liefern.

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

d,l-Glucose. Lockere Verbindung beider.

Stereomer mit Traubenzucker sind:

d-Mannose. Findet sich in dem Polysaccharid Mannan (s. u.) in vielen Pflanzen. Entsteht durch Reduktion von Mannonsäure und Oxydation von Mannit.

d-Galaktose. Aus Milchzucker durch Hydrolyse.

Strukturisomer sind die Ketosen:

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

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

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

Sorbose in Vogelbeeren.

Höhere Monosen.

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

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

§ 79.

Biosen (Disaccharide).

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

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

Milchzucker (aus d-Glucose und d-Galaktose),
Maltose }
Isomaltose } aus 2 Mol. d-Glucose.

Rohrzucker (Saccharose).

Vorkommen: In allen Früchten und im Saft vieler Pflanzen, namentlich im Zuckerrohr und der Runkelrübe.

Darstellung: Aus Zuckerrohr durch Auspressen und Eindampfen des Saftes bis zur Krystallisation. Aus Runkelrüben durch Auslaugung, Behandlung mit Kalk oder Strontian zur Entfernung der Säuren, Ausfällen des Kalkes mit Kohlensäure, Kochen mit Tierkohle, Filtrieren und Eindampfen. 100 kg Rüben liefern etwa 13 kg Rohrzucker. Der nicht krystallisierende restierende Sirup heißt Melasse.

Eigenschaften: Große Prismen (Kandiszucker), leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich. Reduziert nicht *Fehlingsche* Lösung. Verkohlt beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure (Unterschied von Traubenzucker), gibt beim Erhitzen über den Fp.

auf 200° Karamel. Dreht rechts. Das durch Hydrolyse (z. B. durch verdünnte Säuren) aus ihm erhaltene Gemenge von d-Glucose und d-Fruktose dreht links, weil die mit der d-Glucose in gleicher Menge entstehende d-Fruktose stärker links dreht, als die d-Glucose rechts. Man bezeichnet daher diese Reaktion als Inversion (Umkehrung) und den entstandenen Zucker als Invertzucker. Aus Invertzucker besteht z. B. der Honig und auch der sog. Kunsthonig.

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

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

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

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

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

Tierische Milch.

Die tierische Milch ist eine Emulsion von Fetttropfchen in einer Flüssigkeit, die Salze, Eiweißstoffe, (zum größten Teile ein Phosphorprotein [§ 105], das man Casein nennt) und Milchzucker (ca. 4,5 %) enthält. Von dem emulgierten Fett rührt das trübe Aussehen her. Die Hauptmenge des Fettes schwimmt, da leichter als Wasser, als Rahm obenauf, aus dem man die Butter bereitet. Durch Labfermente (besonders das im Kälbermagen enthaltene) gerinnt das in der

Milch enthaltene Casein und bildet den Käse. Das Filtrat ist die Molke. Das Dickwerden der Milch beim Stehenlassen ist eine ganz andere Erscheinung, bei der einfach das Casein durch die von Bakterien gebildete Milchsäure ausgefällt wird.

Um die Milch von Bakterien zu befreien, wird sie sterilisiert. Dies bewirkt man am besten im Soxhletschen Apparat, indem die Milch in festverschlossenen Flaschen auf ca. 100° erhitzt wird. Pasteurisieren ist Erhitzen auf etwa 65°; Biorisieren Erhitzen feinerstäubter Milch auf etwa 70° und sofortige Abkühlung. Beide Methoden sind zur kurzdauernden Erhaltung der Milch ausreichend und dem Sterilisieren vorzuziehen.

Kondensierte Milch ist Milch, die mit 80 g Rohrzucker auf das Liter versetzt, auf $\frac{1}{5}$ des ursprünglichen Volums eingekocht, heiß in Blechbüchsen gebracht und fest verlötet wird.

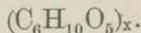
Kefyr ist eine milchsäure-, pepton- und alkoholhaltige Milch, die durch eine besondere Gärung (Kefyripilze) bereitet wird. Kumys und Yoghurt sind etwas sehr Ähnliches.

Käse. Man unterscheidet Fettkäse und Magerkäse. Zu ersterem benutzt man die Milch mit dem Rahm, zu letzterem entrahmte Milch. Die „Reifung“ der Käse ist ein sehr komplizierter Prozeß, bei dem hauptsächlich proteolytische Fermente und Milchsäurekeime wirksam sind.

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

§ 80.

Polyosen.



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

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

chemisch verschiedenen Substanzen, Amylose und Amylopectin, das eine Art Hülle bildet. Beim Erwärmen mit Wasser entsteht Kleister. Bei geringer Spaltung wird Stärke zunächst in Wasser löslich („lösliche Stärke“). Stärke reduziert nicht *Fehlingsche* Lösung und kann nicht direkt gären, sondern muß stets vorher in Zucker umgewandelt werden, entweder durch das Ferment Amylase, das sie in Maltose und Dextrine spaltet (Malzbereitung aus Gerste für die Bierbrauerei, s. § 42), oder durch Säuren, die Dextrine und d-Glucose erzeugen. Jod färbt Stärkekleister prachtvoll blau, die Farbe verschwindet beim Erwärmen, tritt aber beim Erkalten wieder auf. Sehr empfindliche Reaktion.

Glykogen, tierische Stärke, spielt im tierischen Organismus dieselbe wichtige Rolle, wie die Stärke in den Pflanzen. Gibt bei der Spaltung Dextrine und Glucose. Findet sich besonders reichlich in Leber und Muskeln, wo es als Reservestoff, aus dem Zucker entstanden, deponiert wird, um bei Bedarf wieder in Zucker überzugehen. Färbt sich mit Jod nicht blau, sondern rotbraun.

Cellulose ist in der Pflanzenwelt außerordentlich verbreitet und sehr wichtig, da sie die Zellmembranen bildet. Filtrierpapier, Baumwolle, Holz bestehen zum größten Teil aus Cellulose.

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

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

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

wie die echte Cellulose gegen die tierischen Verdauungssäfte resistent, werden aber von Bakterien angegriffen. Deshalb können die Pflanzenfresser Cellulose in der Nahrung ausnutzen, da sie durch die Gärungen in ihrem Darm in verdauliche Stoffe verwandelt wird. Holz ist eine Cellulose, die mit Lignin u. ähnl. Stoffen durchsetzt ist, sie ist auch für Bakterien nicht angreifbar, ähnlich Stroh. Man kann diese „inkrustierenden Substanzen“ durch Säure oder Natronlauge entfernen, dadurch wird Holz, resp. Stroh für Pflanzenfresser verdaulicher. Auch die Pappen-, Zellstoff- und Papierfabrikation beruht auf einer Entholzung der Pflanzenfasern, meist mit schwefliger Säure.

Verdünnte Schwefelsäure spaltet sie über Cellobiose in d-Glucose. Konzentrierte Schwefelsäure gibt das Amyloid, das mit Jod blau wird, nicht zu verwechseln mit dem „Amyloid“ tierischer Zellen, das sich als pathologisches Produkt bildet und den Eiweißstoffen nahesteht. Pergamentpapier ist Papier, das oberflächlich in Amyloid verwandelt ist. **Schießbaumwolle**, Cellulosetrinitrat, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Cellulose. Sehr energischer Explosivstoff.

Collodium ist die alkoholisch-ätherische Lösung eines etwas weniger nitrierten Produktes, das in der Medizin und Photographie verwendet wird und mit Kampfer zusammen das Celluloid liefert.

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

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

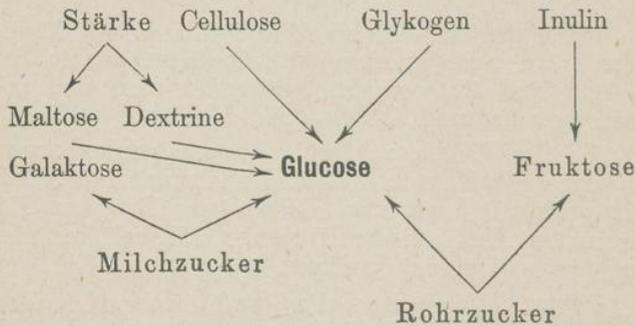
Andere Polysaccharide sind Inulin (in Georginen usw.), das nur Fruktose liefert, ferner z. B. Mannane, Galaktane, welche die entsprechenden Zucker liefern, wenn sie gespalten werden, in verschiedenen Samen usw. Sie bilden die sog. Hemicellulosen, die auch Pentosane (s. u.) enthalten und als Reservestoffe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

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

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

Ähnlich sind auch die Pectinstoffe gebaut, die in allen Pflanzen vorkommen, besonders in Früchten, sowie die Pflanzenschleime.

Überblick über die Kohlehydrate.

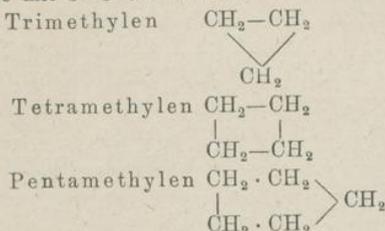


Cyclische Verbindungen.

I. Carbocyclische Verbindungen.

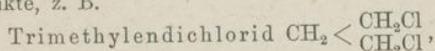
§ 81.

Ringe mit 3–5 Gliedern:



sind Kohlenwasserstoffe mit ringförmiger Kette, die den Olefinen isomer sind, sich aber von ihnen durch die mangelnde Additionsfähigkeit unterscheiden: Es sind gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Sie geben als solche Substitutionsprodukte. Durch Halogene werden die Ringe gesprengt, und es entstehen so Additionsprodukte, z. B.

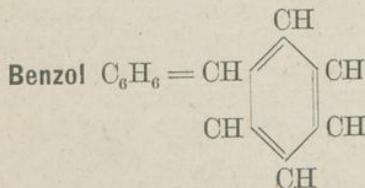


das über das Cyanid in Glutarsäure überzuführen ist (S. 97).

Sechsringe.

(Aromatische Reihe.)

§ 82.



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

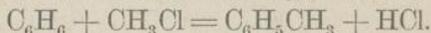
Synthese: Acetylen wird durch glühende Röhren geleitet:
 $3\text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_6.$

Darstellung: aus Steinkohlenteer. Dieser entsteht als Nebenprodukt bei der Leuchtgasbereitung (s. anorg. Ch.). Er bildet ein ungemein kompliziertes Gemenge von Kohlenwasserstoffen, ferner sauren und basischen Produkten. Zur Trennung wird der Teer zunächst destilliert, ein Teil geht über, der größere Teil bleibt als Pech zurück. Das Destillat wird nun in bestimmten Temperaturintervallen (fraktioniert) nochmals destilliert. Dabei entstehen in der Hauptsache vier Anteile: 1. bis 170° Leichtöl, im ganzen zirka 1—1,5% des Teers, enthält hauptsächlich Benzol, Toluol und Xylole, 2. 170 — 230° : Carbolöl, enthält vor allem Phenole, 3. Kreosotöl, 4. Anthracenöl. Benzol wird dann durch nochmaliges Fraktionieren aus dem Leichtöl gewonnen. Es enthält stets etwas Thiophen (S. 156).

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

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp. $80,4^\circ$; sp. G. 0,88. In Wasser unlöslich, brennt mit stark rußender Flamme. Gutes Lösungsmittel für Fette usw. Wird als Ausgangsmaterial für viele Synthesen und als Treibmittel für Explosionsmotore benutzt.

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



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

Dimethylbenzole $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ < \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ (o, m, p, § 37)

ebenfalls im Teer.

Cymol, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_7 \end{matrix}$ p-Methylisopropylbenzol,

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

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

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

§ 83.

Chlorbenzol C_6H_5Cl aus Chlor und Benzol. Flüssigkeit.

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

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

Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$. Entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Benzol. Gelbes Öl, in Wasser unlöslich. Kp. 208°. Giftig. Wird wegen seines dem Bittermandelöl sehr ähnlichen Geruches in der Parfümerie (Mirbanöl) und in der Farbstoffchemie verwendet. Geht bei der Reduktion in saurer Lösung in Anilin über.

Die Zwischenprodukte dabei sind Nitrosobenzol C_6H_5NO und Phenylhydroxylamin C_6H_5NHOH , wie sich bei der Reduktion mittelst des elektrischen Stroms nachweisen läßt. Als Nebenprodukt kann p-Aminophenol entstehen. In alkalischer Lösung entstehen Hydrazo- und Azoverbindungen (§ 85).

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

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

§ 84.

Anilin.

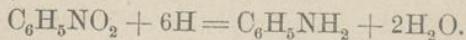
Aminobenzol oder Phenylamin $C_6H_5NH_2$.

Vorkommen: Im Steinkohlenteer und Knochenöl.

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

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

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

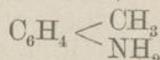


Es wird aus dem Gemisch mit Wasserdampf übergetrieben.

Eigenschaften: Farblose, stark und unangenehm riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die an der Luft sich gelb färbt und schließlich verharzt. Kp. 189°. Etwas löslich in Wasser. Heftiges Blutgift. Anilin wird durch Chlorkalklösung violett gefärbt (empfindliche Reaktion).

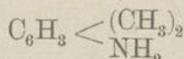
Verhalten: Anilin läßt sich in mannigfache Verbindungen überführen. Man muß dabei diejenigen unterscheiden, wo eine Substitution im Kern eintritt, z. B. Chlor-, Brom-, Nitroanilin, und die, bei denen die Aminogruppe substituiert wird, z. B.

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



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

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

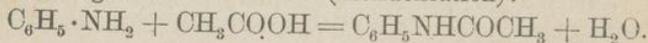


Diphenylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ ist ein sekundäres aromatisches Amin (§ 28), gibt also mit salpetriger Säure Diphenylnitrosamin $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NO}$.

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

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

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

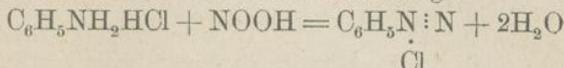


Weißer Krystalle. Nicht mehr übliches Fiebermittel.

Aus den Salzen der primären Amine und salpetriger Säure entstehen die

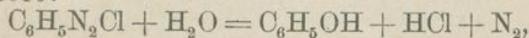
Diazoverbindungen (*Griess* 1860)

z. B. das Chlorid nach der Gleichung:



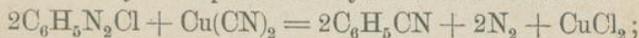
In analoger Weise sind alle aromatischen primären Amine „diazotierbar“. Diese Verbindungen mit fünfwertigem Stickstoff nennt man Diazoniumsalze (vgl. die Ammoniumbasen § 46).

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



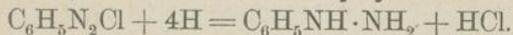
mit Chlorkupfer die Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe, analog mit Bromkupfer.

Mit Cyankupfer die Cyanide oder Nitrile:



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

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



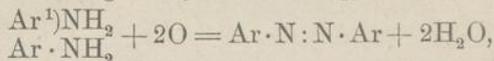
Bei 23° schmelzende Krystalle, Kp. 241°, giftig; stark reduzierend. Dieses und andere Hydrazine sind von großer Wichtigkeit für die Erkenntnis der Aldehyde und Ketone, namentlich der Zucker, mit denen sie sehr gut charakterisierte Verbindungen geben (Osazone). (Vgl. § 78).

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

§ 85.

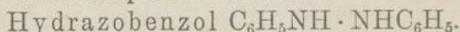
Azoverbindungen

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

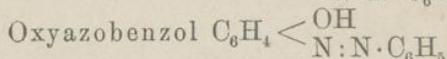
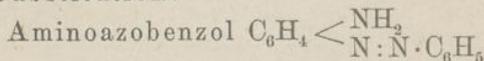


oder durch Reduktion von Nitrobenzol in alkalischer Lösung, auch durch elektrischen Strom.

Als Zwischenprodukt entsteht

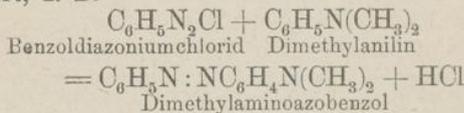


Azobenzol und seine Homologen sind zwar gelb bis rot gefärbt, aber keine Farbstoffe, sondern sog. „Chromogene“; zu Farbstoffen werden sie erst durch Substitution:



ebenso Diamino-, Dioxyazobenzol usw., besonders deren Sulfosäuren sind Farbstoffe, die sog. Azofarbstoffe.

Die Farbstoffe entstehen durch die sog. „Kuppelung“ aus Diazokörpern und anderen aromatischen Stoffen, wobei die Diazogruppe sich in den Kern substituiert, z. B.

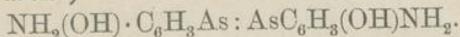


Methylorange ist das Natriumsalz der Dimethylaminoazobenzolsulfosäure; Bismarckbraun ist Triaminoazobenzol; Tropäoline sind Oxyazobenzole usw.

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

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

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



§ 86.

Sulfosäuren.

Die Sulfosäuren entstehen leicht aus fast allen aromatischen Verbindungen durch konzentrierte Schwefelsäure, sofern diese nicht zerstörend auf sie einwirkt. Man macht aus unlöslichen Verbindungen Sulfosäuren, um sie in Wasser löslich zu machen. Dies ist namentlich bei Farbstoffen von großer Wichtigkeit. Sehr viele unserer gebräuchlichen Farbstoffe sind Sulfosäuren oder deren Salze.

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

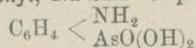
aus Benzol und Schwefelsäure. Bei längerer Einwirkung oder im geschlossenen Rohr entstehen drei

Benzoldisulfosäuren. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2$.

Die Sulfosäuren geben beim Schmelzen mit festem Kali die Phenole; mit Cyankalium trocken destilliert die Cyanide.

Sulfanilsäure, p-Aminobenzolsulfosäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$
aus Anilin und konz. Schwefelsäure.

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



§ 87.

Phenole. ArOH .

Sind den tertiären Alkoholen der Fettreihen vergleichbar, haben aber stärker sauren Charakter. So

geben sie einerseits Äther, andererseits sind sie in Alkalien löslich zu Phenolaten, z. B. C_6H_5ONa .

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

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

Phenol, Carbolsäure C_6H_5OH .

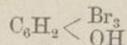
Vorkommen: Im Steinkohlenteer.

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

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

Fäulnisprodukt der Eiweißkörper, findet sich im Darm und wird hauptsächlich an Schwefelsäure gebunden im Harn ausgeschieden.

Nachweis: Bromwasser gibt selbst in verdünnten Lösungen einen gelben Niederschlag von Tribromphenol:

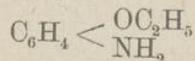


Eisenoxydsalze färben die Lösung violett.

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

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

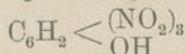
Aminophenole durch Reduktion der Nitrophenole. Phenetidin ist Aminophenetol



Sein Acetylderivat ist das Phenacetin.

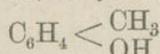
Durch konzentrierte Salpetersäure bei Gegenwart von konz. H_2SO_4 entsteht

Trinitrophenol, Pikrinsäure



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

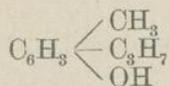
Methylphenole, Oxytoluole, Kresole



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

Kresolderivate werden vielfach in der Behandlung der Schwindsucht verwendet.

Thymol, wichtiges Antiseptikum, ist ein Methylisopropylphenol

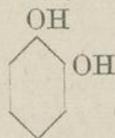


§ 88.

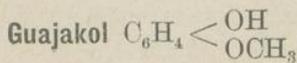
Zweiwertige Phenole

aus den Disulfosäuren und den Phenolsulfosäuren durch schmelzendes Kali.

Orthodioxybenzol, Brenzkatechin.

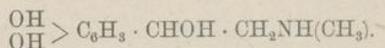


zuerst durch Destillation von Katechuharz (Mimosa Katechu) dargestellt, jetzt meist aus seinem Methyläther, dem



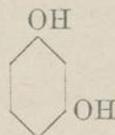
Dieses findet sich im Buchenholztee und ist in dem daraus hergestellten **Kreosot** enthalten, das als Konservierungsmittel und Heilmittel gegen Phthise Verwendung findet. Guajakol ist ungiftig, antiseptisch, unlöslich in Wasser.

Ein kompliziertes Derivat des Brenzkatechins ist das **Adrenalin**, der wirksame Stoff der Nebenniere, der physiologisch und pharmakologisch von großem Interesse ist. Es hat die Formel



Auch synthetisch hergestellt ist es als **Suprarenin** im Handel. Bewirkt Verengung der Arterien (künstliche Bluteere) und dadurch starke Steigerung des Blutdruckes.

Metadioxybenzol, **Resorcin**



aus manchen Harzen durch Kalischmelze.

Weißer Prismen. Stark reduzierend. Antiseptisch.

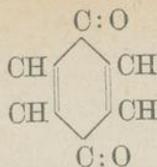
Gibt mit Phtalsäureanhydrid **Fluorescein**, aus dem durch Behandlung mit Brom der Farbstoff **Eosin** erzeugt wird (§ 94).

Paradioxybenzol, **Hydrochinon**



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

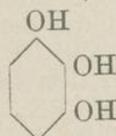
Chinon über. Chinon entsteht auch aus Anilin mit Chromsäure. Es hat die Formel



also die eines Diketones.

Dreiwertige Phenole.

Pyrogallol, Pyrogallussäure, 1, 2, 3-Trioxybenzol



aus Gallussäure durch Erhitzen. Starkes Reduktionsmittel. Findet in der Photographie als Entwickler Anwendung. Alkalische Pyrogallollösung absorbiert mit Begierde Sauerstoff und wird deshalb in der Gasanalyse benutzt.

Phloroglucin, 1, 3, 5-Trioxybenzol, aus verschiedenen Harzen durch Kalischmelze.

Eine salzsaure Phloroglucinlösung ist ein Reagens auf Pentosen und auf die Stoffe, die beim Erwärmen mit HCl Pentosen abspalten (Holz, Gummi usw.). Es entsteht dabei ein Stoff, der sich mit Phloroglucin kirschrot färbt (sogenannte „Furfurolreaktion“). Dagegen gibt Phl. mit Furfurol einen schwarzgrünen Niederschlag (vgl. § 77.)

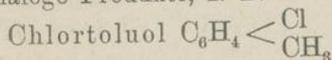
Höhere Phenole:

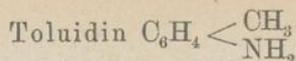
$\text{C}_6(\text{OH})_6$. Sein Kaliumsalz ist das Kohlenoxydkalium.

§ 89.

Substitutionsprodukte der Homologen des Benzols.

Bei den homologen Kohlenwasserstoffen, z. B. Toluol, kann die Substitution entweder wiederum in den Kern erfolgen. Dann entstehen den Benzolderivaten ganz analoge Produkte, z. B.

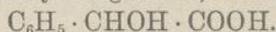




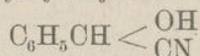
(zur Fuchsinbereitung verwendet) usw. Von diesen gibt es jedesmal drei Isomere: Ortho-, Meta-, Parachlor-toluol usw. Oder es können die Substituenten in die Seitenkette, in die Alkylreste eintreten, so daß der Benzolkern intakt bleibt; dann entsteht, z. B. aus Toluol und Chlor: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ Benzylchlorid.

Diese Substitutionen in den Seitenketten geben dann den Produkten den Charakter von Körpern der Fettreihe; so gibt z. B. das Benzylchlorid mit Wasser den Benzylalkohol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$, mit Ammoniak das Benzylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$, mit Cyankalium das Benzylecyanid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$, das beim Verseifen die Phenylessigsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$ liefert. Diese ist wieder wie gewöhnliche Essigsäure substituierbar, z. B.

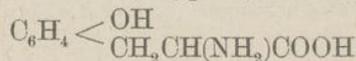
Phenylxyessigsäure, **Mandelsäure**.



Aus bitteren Mandeln zu gewinnen. Synthetisch aus dem Benzaldehydcyanhydrin



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



§ 90.

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

Vorkommen: In Verbindung mit Blausäure und Traubenzucker in den bitteren Mandeln, als Glykosid (Amygdalin). Gespalten durch das Enzym Emulsin (s. auch § 97).

Synthese: Durch Oxydation des Benzylalkohols und Reduktion der Benzoesäure; technisch durch Oxydation von Benzylchlorid mit Bleinitrat.

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

Verhalten genau wie alle anderen Aldehyde (§ 18).

Benzoessäure C_6H_5COOH .

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

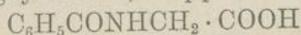
Synthesen: Aus Benzaldehyd durch Oxydation. Aus dem zugehörigen Nitril (Cyanbenzol, Benzotrinitril) C_6H_5CN durch Verseifung.

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

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

Bildet wie jede Carbonsäure Salze (Benzoate), Ester, Chlorid Benzoylchlorid, C_6H_5COCl , nicht zu verwechseln mit Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$ (s. o.), Amid (Benzamid) $C_6H_5CONH_2$ usw.

Benzoylglykokoll, Hippursäure



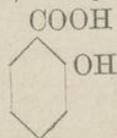
findet sich im Harn der Pflanzenfresser, entsteht in deren Stoffwechsel aus dem Glykokoll der Eiweißkörper und der in den Pflanzen enthaltenen Benzoesäure.

§ 91.

Derivate der Benzoesäure.

Im Kern substituierte Benzoesäuren: drei Chlorbenzoesäuren, drei Aminobenzoesäuren.

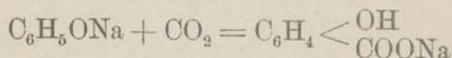
o-Oxybenzoesäure, **Salicylsäure.**



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

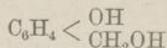
Synthese: Aus o-Aminobenzoesäure durch Diazotierung und Kochen mit Wasser (§ 84).

Darstellung: Aus Phenolnatrium und Kohlensäure bei 130°.



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

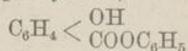
Der dazu gehörige Alkohol ist das Saligenin



als Glykosid Salicin in Weiden und Pappeln.

Der Aldehyd heißt Salicylaldehyd.

Salol, Salicylsäurephenylester,

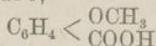


ist ebenfalls ein Antiseptikum.

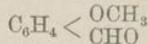
Acetylsalicylsäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{COCH}_3 \\ \text{COOH} \end{array}$ ist das **Aspirin**, ein sehr wertvoller Ersatz für Salicylsäure, ähnlich Benzoylsalicylsäure, Benzosalin u. a. Werden erst im Darm angegriffen, den Magen aber passieren sie unverändert.

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

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

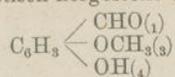


a-Methoxybenzoesäure; der dazu gehörige Aldehyd ist der Anisaldehyd,



der im Anisöl und Fenchelöl vorkommt. Ein ähnlicher Körper ist

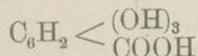
das Vanillin, das aromatische Prinzip der Vanilleschoten, das heute fabrikmäßig synthetisch hergestellt wird. Es hat die Formel



ist also p-Oxy-m-Methoxybenzaldehyd.

Das Imid einer Sulfobenzoesäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{SO}_2 \\ \text{CO} \end{cases} > \text{NH}$ ist der Süßstoff Sacharin.

Eine Trioxybenzoesäure ist die **Gallussäure**,



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

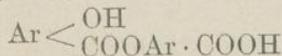
Gallussaures Wismut ist Dermatol, ein jodhaltiges Wismutgallat Aiol, beides Wundpulver (Jodoformersatz).

Tinte ist ursprünglich (Eisengallustinte) eine Mischung von Gallussäure mit Ferrosulfat, deren Oxydation durch eine Spur freier Schwefelsäure verhindert wird. Bringt man diese Lösung auf das Papier, so wird durch dessen Gehalt an Basen die Säure neutralisiert, und es bildet sich durch Oxydation die tiefschwarze, in Wasser unlösliche Ferriverbindung. Jetzt benutzt man vielfach die Alizarinblau, Indigolösung und freie Schwefelsäure enthaltende Alizarintinte.

§ 92.

Gerbstoffe.

Die Gallussäure (und ebenso einige andere in Pflanzen vorkommende Oxysäuren) haben die Eigenschaft kompliziertere Derivate zu bilden, indem die Carboxylgruppe der einen in die Oxygruppe der anderen eingreift:



Nach Analogie mit den Polypeptiden nannte *Emil Fischer* diese Stoffe Depside und bezeichnete sie ebenfalls je nach der Zahl der Glieder als Di-, Tri-Depside usw. Von solchen Depsiden leiten sich nun die in den

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

Dagegen ist der Gerbstoff der Galläpfel, das **Tannin** (Acid. tannicum) durch *Emil Fischer* als Glykosid der Galloylgallussäure, als Pentadigalloylglucose erkannt und auch synthetisch hergestellt worden, Tannin ist ein weißes in Wasser lösliches Pulver, das u. a. auch im Tee vorkommt. Es fällt Eiweiß und viele Alkaloide.

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

Auf der Eigenschaft Eiweiß zu fällen, beruht auch das Gerben des Leders, das es haltbar und geschmeidig macht. Die von Epidermis und Fettschicht befreiten Häute werden in die Gerbbrühe (Eichenrinde, Quebracho usw.) gebracht und dort belassen, bis sie „gar“ sind. Neben dieser uralten „Lohgerberei“ oder „Rotgerberei“ gibt es noch die mit Alaun, Kalk und Fett bewirkte Sämischgerberei oder Ölgerberei (zur Erzeugung von Waschleder). Bei diesen Vorgängen spielen stets sehr komplizierte Gärungen durch allerlei Bakterien eine Rolle. Außerdem gibt es noch die sog. Chromgerberei mit Chromaten.

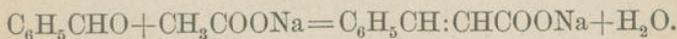
§ 93.

Ungesättigte Säuren.

Entstehen nach denselben Reaktionen wie die der Fettreihe.

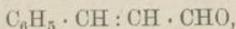
Zimtsäure, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH$ (Phenylakrylsäure), findet sich im Perubalsam. Entsteht durch

Kondensation von Benzaldehyd mit essigsauerm Natrium.



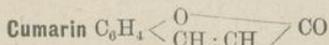
Kommt ebenso wie Malein- und Fumarsäure (s. § 66) in zwei stereomeren Formen vor.

Der dazu gehörige Zimtaldehyd,



findet sich im Zimtöl.

Auch die o-Oxyzimtsäure $C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CH : CH \cdot COOH \end{matrix}$ zeigt zwei stereomere Formen, von denen die trans-Form als Cumarinsäure beständig ist, während die cis-Form, die Cumarinsäure, nur in Salzen existiert, frei aber sofort in ihr Anhydrid übergeht, das

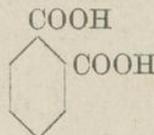


den wirkenden Bestandteil des Waldmeisters (*Asperula odorata*) und der Tonkabohnen. Wird zum Desodorieren des Jodoforms verwendet.

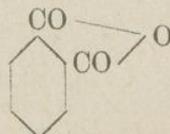
§ 94.

Polycarbonsäuren des Benzols.

o-Benzoldicarbonsäure, **Phthalsäure**

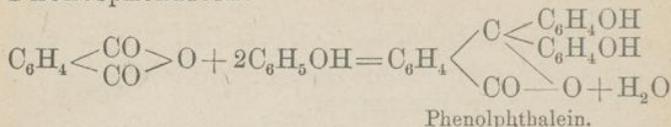


Darstellung: Durch Oxydation des Naphthalins mit Salpetersäure. Gibt leicht ein Anhydrid



Das Phthalsäureanhydrid reagiert mit Phenolen und

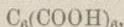
bildet sehr wichtige Stoffe, die Phthaleine, z. B.: Phenolphthalein:



das einen wichtigen Indikator für die Maßanalyse darstellt. Ferner mit Resorcin das Fluorescein, eine sehr energisch, selbst in sehr verdünnter Lösung fluorescierende Substanz, die mit Brom das Tetrabromfluorescein oder **Eosin**, einen sehr wertvollen roten Farbstoff liefert. Die Phthalsäure hat jetzt ungeahnte Bedeutung erlangt als Ausgangsstoff für die moderne Synthese des Indigo (s. § 101). Verschiedene Phthaleine sind auch Abführmittel.

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

Eine Benzolhexacarbonsäure ist die Mellithsäure



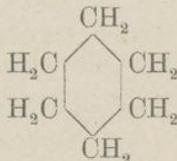
die bei der Oxydation des Graphits mit Salpetersäure entsteht und als Al-Salz im sogenannten Honigstein in Braunkohlenlagern vorkommt.

§ 95.

Hydrierte Benzolderivate

entstehen durch Auflösen aller oder einiger Doppelbindungen.

Die Stammsubstanz ist das Hexahydrobenzol oder Cyklohexan



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

Hydrierte Kohlenwasserstoffe finden sich als Naphthene im kaukasischen Petroleum.

Ein Hexaoxycyklohexan ist der Inosit $C_6H_{12}O_6$, eine süßschmeckende inaktive Substanz, die sich in vielen Pflanzen findet, sowie im Herzmuskel und anderen tierischen Geweben; ähnliche „Ringzucker“ in Pflanzen.

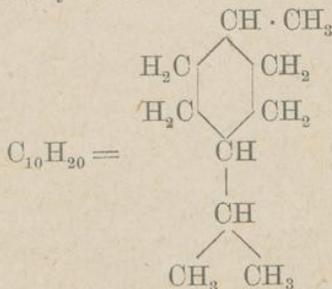
Von hydroaromatischen Kernen leiten sich ferner die Sterine ab, einwertige Alkohole sehr komplizierter Struktur. Phytosterine in Pflanzen, Cholesterin frei und als Fettsäureester in Blut, Gehirn und Galle, vor allem aber im Wollfett (S. 77), Derivate des Cholesterins wiederum sind die Gallensäuren (Cholensäure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

§ 96.

Terpene und Kampfer.

Die Terpene sind wichtige Pflanzenstoffe, die sich in den meisten ätherischen Ölen vorfinden, und einen Wohlgeruch aufweisen. Sie stehen in engen genetischen Beziehungen zu ungesättigten Alkoholen der Fettreihe, die ebenfalls in den ätherischen Ölen als charakteristische Bestandteile vorkommen, wie z. B. Geraniol, die man ebenso wie einige Aldehyde (Citral u. a.) früher auch als Terpene mit offener Kette bezeichnet hat.

Heute versteht man unter T. nur die Derivate des Hexahydrocymols



das man als **Menthan** bezeichnet. Menthan selbst kommt in der Natur nicht vor.

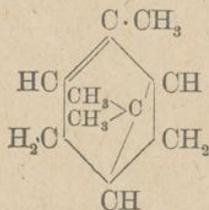
Wohl aber findet sich ein Alkohol des Menthans, das Menthol, z. B. im Pfefferminzöl; medizinisch als Antiseptikum usw. benutzt. Ein zweiwertiger Alkohol ist das Terpin, von dem sich das Cineol als Bestandteil vieler ätherischer Öle herleitet.

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

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

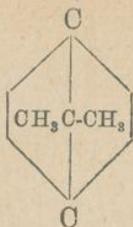
Pinen $C_{10}H_{16}$ ist der Hauptbestandteil des Terpentins, das aus dem Harzsaft von Koniferen durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen wird. Der Rückstand ist Kolophonium.

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



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

Demgegenüber enthält die Camphangruppe die innere Bindung in Parastellung



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

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

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

§ 97.

Glykoside

sind Pflanzenstoffe, die bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren oder durch Enzyme, die sich meist gleichzeitig in den Pflanzen vorfinden, in der Weise gespalten werden, daß eins der Spaltungsprodukte eine

Monose, meist d-Glukose, ist (Glukoside), selten andere Zucker. Der andere Paarling ist ein aromatischer, meist stickstoffreier Stoff, Phenole, Aldehyde usw. Sie sind ätherartige Abkömmlinge der Zuckerarten, wie es auch die Disaccharide sind, und als Reservestoffe für den Zuckerhaushalt aufzufassen. Viele Glykoside enthalten Blausäure als Cyanhydrin des Zuckers (S. 114) gebunden (cyanogene Gl.); sie sind wahrscheinlich nicht nur als Zucker-, sondern auch als Stickstoffreserven aufzufassen (vgl. § 68).

Die Glukoside leiten sich in zwei verschiedenen Reihen von den beiden stereomeren Formen der d-Glukose ab, als α - und β -Glukoside. (S. 119.) So kann man beide Methylglukoside usw. aus Alkohol + Glukose erhalten. Die natürlichen sind meist β -Glukoside. *Emil Fischer* hat außer den einfachen Alkoholglukosiden noch eine Reihe natürlicher dargestellt, auch einige cyanogene Glukoside. Von den zahlreichen Glykosiden, die z. T. giftig und pharmakologisch wichtig sind, seien nur wenige erwähnt:

Amygdalin in bitteren Mandeln, Kirschkernen usw. zerfällt durch das Enzym Emulsin in Blausäure, Benzaldehyd und Glucose.

Salicin (in Weiden) liefert Saligenin (S. 140).

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

Sinigrin im schwarzen Senfsamen gibt Allylsenfö.

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

Indikan s. § 101.

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

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

Diphenyl, Triphenylmethan.

Diphenyl besteht aus zwei zusammenhängenden Benzolkernen:



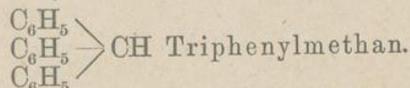
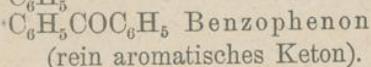
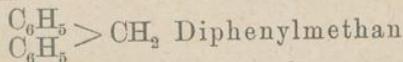
Entsteht beim Leiten von Benzoldampf durch ein glühendes Rohr, oder aus Brombenzol mit Natrium.

Ebenso substituierbar wie einfaches Benzol, z. B.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ = Benzidin, Stammsubstanz wichtiger Farbstoffe, z. B. des Kongorots.

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

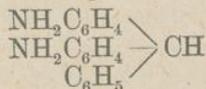
Anders konstituiert sind die Körper, die sich vom Methan durch Ersatz seiner Wasserstoffe durch Phenyl ableiten.



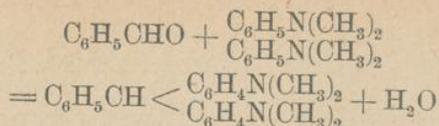
Dieser Kohlenwasserstoff ist die Stammsubstanz von sehr wichtigen Farbstoffen. Man teilt sie folgendermaßen ein:

Es leiten sich ab:

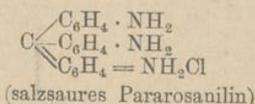
I. Vom Diaminotriphenylmethan



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



Dabei entsteht das Leukomalachitgrün (Tetramethyldiaminotriphenylmethan), das, an und für sich farblos, durch Oxydation und Salzbildung in den Farbstoff übergeht. Bei allen Farbstoffen dieser Gruppe finden wir ähnliche Verhältnisse. Der sauerstofffreie Körper (Leukobase) ist farblos. Durch Oxydation geht die CH-Gruppe in C(OH) (Carbinol, Farbbase) über, und diese bildet dann den Farbstoff, indem sie mit Säuren unter Wasseraustritt Salze bildet, die sich in ihrer Struktur vom Chinon (S. 136) ableiten (chinoide Bindung), z. B.

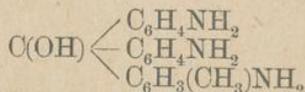


Brillantgrün analog aus Diäthylanilin.

II. Vom Triaminotriphenylmethan:

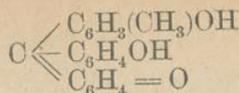
1. Vom Pararosanilin (Triaminotriphenylcarbinol) leitet sich u. a. das Methylviolett ab, ein Gemisch von Tetra- bis Hexamethylpararosanilin. Sein Jodmethylat (Addition von CH_3J an den Stickstoff, quaternäre Base s. § 46) ist ein grüner Farbstoff (Methylgrün). Die verschiedenen Arten Anilinblau sind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

2. Triaminodiphenyltolylcarbinol, **Rosanilin**

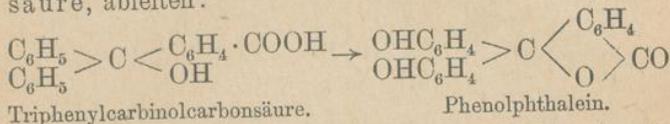


dessen salzsaures Salz den sehr wichtigen Farbstoff **Fuchsin** darstellt. Gewonnen durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und Toluidin (häufig mit Arsensäure. Deshalb ist Fuchsin oft arsenhaltig).

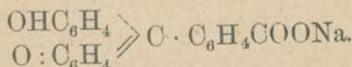
3. Aus Trioxydiphenyltolylmethan entsteht Rosolsäure,



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



Auch hier haben die stark gefärbten Salze chinoider Struktur:

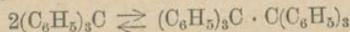


Auch die Sulfosäuren werden vielfach verwendet, z. B. Säurefuchsin.

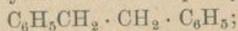
Besonders wichtig wegen seiner „Alkaliechtheit“ ist das „Patentblau“, eine Sulfosäure des hydroxylierten Malachitgrüns.

Man unterscheidet speziell für histologische Zwecke basische und saure Farbstoffe, je nachdem die die Färbkraft bedingende (sog. chromophore) Gruppe basisch oder sauer ist. Basisch sind z. B. Methyleneblau, Fuchsin, Methylviolett, Methylgrün; sauer Eosin, Säurefuchsin. Aus einer Kombination beider entstehen mitunter neutrale Farbstoffe. Die basischen färben z. B. Kerne, die sauren Protoplasma. Sehr wichtig, namentlich für die Histologie des Blutes (*Ehrlich*). Einige dieser Farbstoffe haben eine spezifisch giftige Wirkung auf parasitische Protozoen, z. B. Trypanosomen (Fuchsin, Trypanrot).

Eine sehr interessante Verbindung ist das Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C$, das aus dem Triphenylchlormethan mit Zink entsteht. Es hat eine freie Valenz und ist deshalb sehr reaktionsfähig, auch an der Luft nimmt es sofort Sauerstoff auf. Geht sehr leicht in Hexaphenyläthan über, aus dem es sich andererseits bildet.



Dibenzyl ist symmetrisches Diphenyläthan

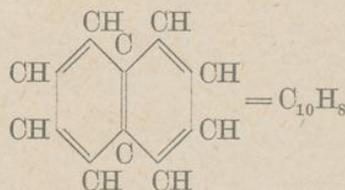


das Diketon heißt Benzil. Stilben ist Diphenyläthylen.

§ 99.

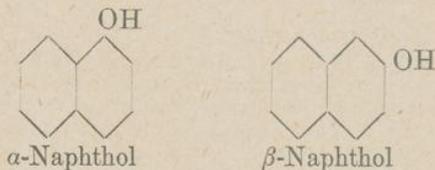
Kondensierte Ringsysteme.

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



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

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

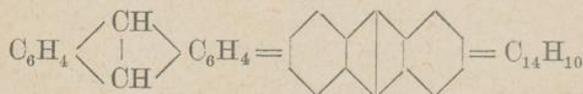


Dagegen gibt es schon 10 Isomere bei 2 gleichen Substituenten, 14 bei 2 verschiedenen.

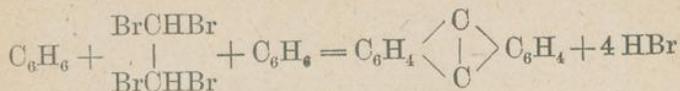
Naphthalin ist technisch sehr wichtig als Treibmittel für Motore und als Ausgangsmaterial für zahlreiche wichtige Farbstoffe, sowie für Phthalsäure (§ 91). Naphthalin und β -Naphthol sind antiparasitische Mittel.

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

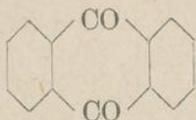
Anthracen hat drei Kerne



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



Durch Oxydation entsteht das Anthrachinon



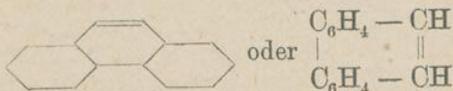
Das wichtigste Derivat des Anthracens ist das **Alizarin**, ein Dioxyanthrachinon.

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

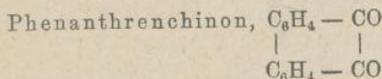
Das Alizarin findet sich im Krapp als Glykosid, das durch ein spezifisches Ferment gespalten wird. Ähnliche Glykoside, die sog. Anthraglykoside von Anthrachinonderivaten finden sich in verschiedenen Pflanzen. Einige davon haben abführende Wirkung, die sog. Emodine aus Rhabarber u. a. Auch das Chrysarobin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

Durch Kondensation von Aminoanthracen mit Glycerin (s. Chinolin) entsteht Anthrachinolin, von dem sich das Alizarinblau, ein wichtiger Farbstoff, ableitet, der meist zu Tinten benutzt wird. Auch andere wichtige Farbstoffe, wie die Indanthrene, entstehen aus Aminoanthracen.

Isomer mit Anthracen das Phenanthren, das auch drei Ringe enthält, aber anders gebunden.



Stammsubstanz des Morphins.



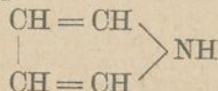
II. Heterocyclische Verbindungen.

§ 100.

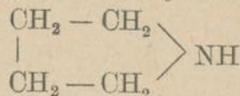
Fünfringe.

Ringe, in denen nicht nur C-Atome sich aneinanderreihen, bezeichnet man als „heterocyclische Ringe“. Als fremde Elemente können N, S, O fungieren, es gibt vor allem Ringe mit 5 und 6 Gliedern. Außer den einfachen Ringgebilden gibt es aber auch hier in mannigfachen Kombinationen Doppelringe, dem Naphthalin ähnlich gebaut, wobei meist nur der eine Ring heterocyclisch ist. Solche Doppelringe sind Chinolin, Isochinolin, Indol. Purin enthält 2 heterocyclische Ringe. Die heterocyclischen Stoffe spielen eine große Rolle in der Natur. Unter ihnen finden sich sehr wichtige Spaltprodukte des Eiweiß und der Nucleinsäuren, sowie Farbstoffe und die sogenannten Alkaloide.

Von den heterocyclischen Fünfringen seien erwähnt das Pyrrol



und sein hydriertes Produkt Pyrrolidin

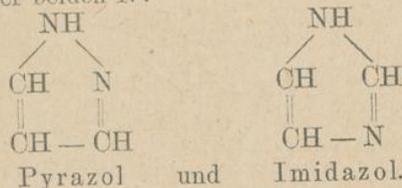


Pyrrol findet sich im Steinkohlen- und Knochenteer. Der Pyrrolkern ist auch im Eiweißmolekül enthalten, da die α -Pyrrolidincarbonsäure (Prolin) ein Eiweißspaltprodukt ist. Auch manche Alkaloide enthalten Pyrrolringe. Vor allem aber ist der Pyrrolring deswegen wichtig, weil die eisenhaltige Komponente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

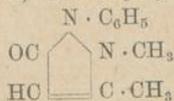
verwandt sind mit den Spaltprodukten des Chlorophylls, das fast genau denselben Kern enthält, aber anstatt des Eisens Magnesium (*Willstätter*).

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

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

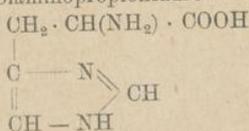


Vom Pyrazol leitet sich der wichtige Arzneistoff Antipyrin (Phenyläthylpyrazolon) aus Phenylhydrazin + Acetessigester ab:



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

Es ist Imidazolaminopropionsäure:

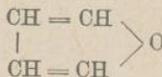


Bei der Erhitzung spaltet Histidin CO_2 ab und geht in Imidazolyläthylamin über, das als Histamin pharmakologisch angewendet wird. Es ist den wirksamen, wehentreibenden Stoffen des Mutterkornes (*Secale*) und der tierischen Hypophysis nahe verwandt (s. meinen Grundriß der Biochemie).

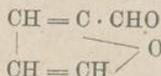
Der Imidazolring bildet sich sehr leicht durch Einwirkung von NH_3 auf Stoffe der Fettreihe, Glyoxal, Zucker usw. Es ist dies wahrscheinlich ein Weg der Synthese heterocyclischer Stoffe in der Pflanze. Auch die cyclischen Harnstoffderivate (§ 74) sind in weiterem

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

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

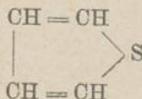


dessen Derivate leicht aus Zuckern entstehen. So gibt Schleimsäure beim Erhitzen Brenzschleimsäure, Furancarbonsäure. Aus Pentosen entsteht durch Säurewirkung der Aldehyd des Furans, das Furool oder Furfurol von der Formel



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

Bei Ersatz des Sauerstoffes durch Schwefel bekommt man das Thiophen

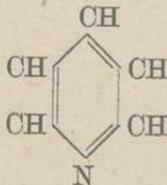


Das Thiophen findet sich im Benzol des Handels und bildet den Benzolderivaten analoge Verbindungen, die diesen sehr ähnlich sind.

§ 97.

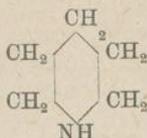
Heterocyclische Sechsringe.

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



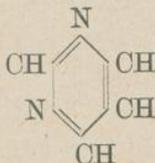
Pyridin kommt im Steinkohlenteer und Knochenöl vor. Wird zur Denaturierung („Vergällung“) des technisch benutzten Spiritus verwendet, um ihn ungenießbar zu machen.

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



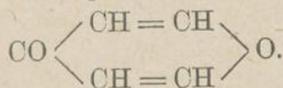
Alkaloid des Pfeffers. Auch andere wichtige Alkaloide sind Pyridinderivate.

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



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

Ein sauerstoffhaltiger 6-Ring ist das Pyron



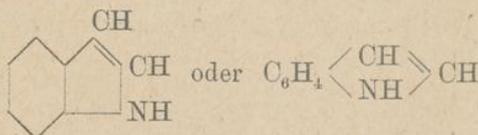
Muttersubstanz wichtiger Pflanzenstoffe, vor allem der Mekonsäure des Opiums, ferner von verschiedenen natürlichen Farbstoffen, Flavonen (§ 101).

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

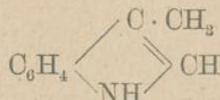
§ 101.

Kondensierte heterocyclische Ringe.

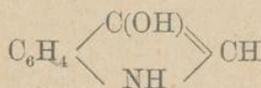
Ebenso wie zwei Kohlenstoffringe zusammentreten, können auch ein carbocyclischer und ein heterocyclischer Ring zusammentreten. Es sind sehr viele solcher Kombinationen bekannt, doch interessieren an dieser Stelle nur wenige. Eine Kombination von Benzol und Pyrrol ist die Stammsubstanz des Indigo, das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



Indol, ebenso wie sein Methylderivat Skatol

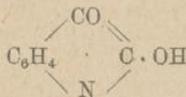


entstehen bei der Fäulnis der Eiweißkörper aus Tryptophan und finden sich deshalb im Kot. Indolderivate, und zwar vor allem Indoxyl (Oxindol)

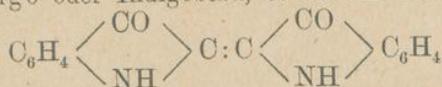


auch regelmäßig im Harn (Indikan), gepaart mit Schwefelsäure. Geht durch Oxydation leicht in Indigo über. Eine Indolaminopropionsäure ist das **Tryptophan**, ein Spaltprodukt der Eiweißkörper. Auch synthetisch hergestellt.

Isatin entsteht durch Behandeln von Indigo mit Salpetersäure.



Aus 2 Indolkernen gebildet ist das wichtigste Derivat, Indigo oder Indigoblau, es hat die Formel



Indigo ist ein seit uralten Zeiten bekannter schöner, blauer Farbstoff, der aus einigen Pflanzen, vor allem aus der Indigopflanze (*Indigofera tinctoria*) gewonnen wird. Die Pflanze enthält ein Glykosid (Indikan) des Indoxyls, aus dem es durch ein Ferment oder verdünnte Säuren abgespalten und gleichzeitig zu Indigo oxydiert wird. Blaues Pulver, in den meisten Lösungsmitteln außer Chloroform und Anilin unlöslich. Sublimiert unzersetzt. Geht durch Reduktion [Umwandlung der CO-Gruppen in C(OH)] über in Indigweiß (durch Alkohol und Eisenvitriol, oder Traubenzucker), das in Alkalien löslich ist und sich in dieser Lösung sehr schnell wieder zu Indigo oxydiert. Man bringt also die zu färbenden Stoffe in die farblose Lösung und setzt sie dann der Luft aus (Indigoküpe).

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

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

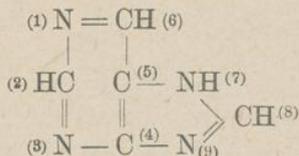
Neben dem Indigoblau enthält die Pflanze noch das isomere Indirubin.

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

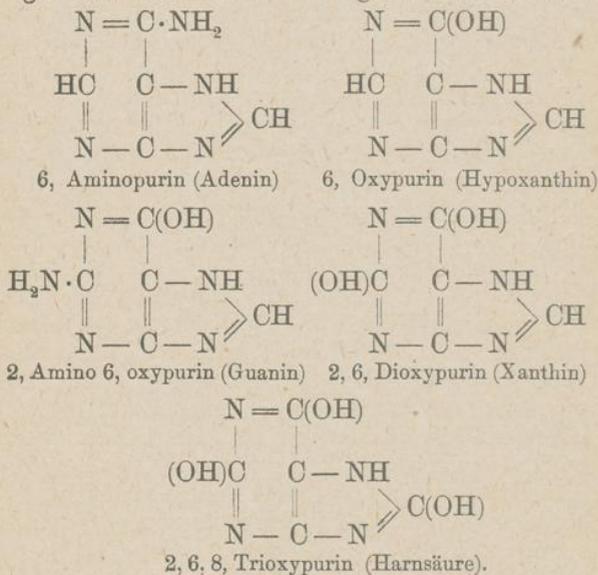
Benzopyranderivate sind Chromon $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \cdot \text{CH} \\ \diagdown \text{CO} \cdot \text{CH} \end{array}$ und sein Phenylderivat Flavon, von denen sich eine große Reihe wichtiger Pflanzenfarbstoffe (Anthokyane, Carotine usw.) ableiten, die in Form von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

§ 102.

Eine Kombination eines Pyrimidinringes mit einem Imidazolringe enthalten die **Purinbasen**, die außerordentlich wichtige tierische und pflanzliche Stoffe sind. Sie leiten sich ab vom Purin (*Emil Fischer*).



Das Purin selbst ist von *Emil Fischer* synthetisch aufgebaut worden. Die wichtigsten Derivate sind:



Harnsäure (*Scheele* 1776).

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

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

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

Eigenschaften: Sehr schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther. Bei der Oxydation wird sie in Alloxan (§ 74) und Harnstoff gespalten (Hydrolyse).

Wird durch Erhitzen mit Salpetersäure und Übergießen mit Ammoniak in Murexid, saures purpursaures Ammonium übergeführt. Goldgrüne Prismen, in Wasser mit prachtvoll purpurroter Farbe löslich. Früher sehr geschätzter Farbstoff, vorzügliche Reaktion auf alle Harnsäurederivate (Murexidprobe).

Adenin frei in einigen Samen, Guanin im Schweineharn. Xanthin aus Guanin durch salpetrige Säure, im Harn. Dimethylxanthine: Theophyllin in Teeblättern, **Theobromin** im Kakao, Tee, Kolanuß. Trimethylxanthin, **Kaffein** oder Thein, im Kaffee, Tee, Kakao, Maté und der Kolanuß. Sämtliche genannten Purine sind von *E. Fischer* u. A. synthetisch gewonnen und werden heute z. T. auch künstlich im Großen hergestellt. Theophyllin (Theocin) und Theobromin in verschiedenen Doppelsalzen (Agurin, Diuretin usw.), sind sehr wichtige harntreibende Heilmittel (Diuretika), Kaffein ist ein wichtiges Herzmittel. Alle wirken erregend und Müdigkeit beseitigend (Wirkung der genannten Genußmittel).

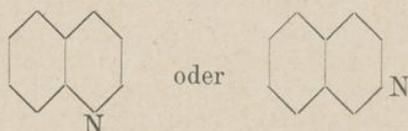
Adenin und Hypoxanthin sowie einige Pyrimidine sind Spaltprodukte der **Nucleinsäuren**, der wesentlichen Bestandteile der Zellkerne. Die Purinbasen sind in den Nucleinen als Glykoside (§ 97) an Zucker gebunden, und zwar zum Teil an d-Ribose (§ 77), z. T. an Hexosen. Diese Glykoside (Nucleoside) sind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

untereinander und mit den Nucleosiden der Pyrimidine (S. 157) zu den komplizierten Nucleinsäuren gebunden. Es bilden sich im Organismus aus den Nucleinsäuren durch eine Reihe von Fermenten erst Adenin und Guanin, daraus durch Entfernung der Aminogruppe (Desaminierung) Hypoxanthin resp. Xanthin; diese gehen durch weitere Oxydation in Harnsäure über, und diese wieder in Allantoin (§ 74), das das Endprodukt der Purinkörperzersetzung im Körper bildet, sofern es nicht, was noch nicht entschieden, bei einigen Tieren weiter in Harnstoff übergeht. Bei anderen (Mensch) scheint die Harnsäure das letzte, unangreifbare Stoffwechselprodukt zu sein. (Näh. s. i. meinem Grundr. d. Biochemie.)

§ 103.

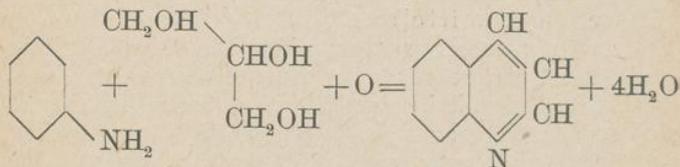
Chinolin und Isochinolin.

Ersetzt man im Naphthalin ein CH durch N, so erhält man je nach dem Ort des Stickstoffeintritts Chinolin oder Isochinolin



Chinolin findet sich im Steinkohlenteer.

Synthetisch aus Anilin und Glycerin durch Oxydation und Wasserabspaltung:



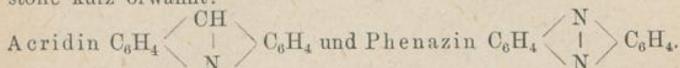
vergl. S. 153, Alizarinblau.

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

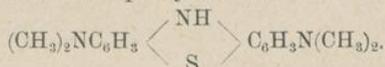
als einziges Chinolinderivat die Kynurensäure im Hundeharn, eine Oxychinolincarbonsäure.

Isochinolin, ebenfalls im Teer, ist wichtig nur als Stammsubstanz einiger Alkaloide.

Von heterocyclischen Dreiringsystemen, die sich also vom Anthracen ableiten, seien als Stammsubstanzen wichtiger Farbstoffe kurz erwähnt:



Von einem schwefelhaltigen Ringsystem, dem Thiazin oder Thiodiphenylamin $C_6H_4 \begin{array}{c} \langle \text{NH} \\ | \\ \text{S} \rangle C_6H_4$ leitet sich der wichtige Farbstoff Methylenblau ab, dessen Leukobase (S. 150) ein Tetramethyldiaminodiphenylamin darstellt:



§ 104.

Alkaloide.

Der Begriff der Alkaloide ist kein scharf abgegrenzter. Versteht man darunter stickstoffhaltige basische Pflanzenstoffe, so faßt man Cholin und andere einfache Basen mit ein, was gewöhnlich nicht beabsichtigt wird. Im allgemeinen versteht man unter Alkaloiden alle natürlich vorkommenden Basen, die heterocyclische Ringe enthalten. Dann schließt man natürlich auch Eiweißabbaustoffe, wie Prolin, Indol, Tryptophan, Histidin ein, sowie die Purinstoffe. Damit gibt man wieder die Beschränkung auf Pflanzenstoffe auf, und erkennt auch tierische Alkaloide an. Die meisten Alkaloide sind giftige und heilkräftige Substanzen, andere sind aber physiologisch wirkungslos. Eine große Reihe von Alkaloiden ist in ihrer chemischen Natur völlig aufgeklärt, z. T. synthetisch hergestellt, andere sind nur in großen Zügen bekannt, die meisten noch wenig oder gar nicht. Die meisten Alkaloide finden sich stets nur in nahe verwandten

Pflanzen, und in diesen meist wieder eine Reihe chemisch verwandter Alkaloide. Nur wenige, wie z. B. Berberin, sind in mehreren Pflanzenfamilien verbreitet. Die chemisch gut bekannten gehören folgenden Systemen an:

1. Ein Imidazolderivat ist das schweißtreibende Pilocarpin. Über die Purine s. § 102.

2. Pyridin-Piperidingruppe.

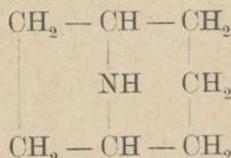
Nicotin, das A. des Tabaks, enthält eine Pyridin- und eine Pyrrolgruppe. Sehr giftig.

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

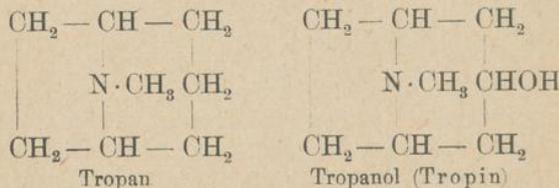
Coniin, das sehr giftige A. des Schierlings, ist ein Propylpiperidin. Das erste synthetisch gewonnene A. (*Ladenburg* 1886).

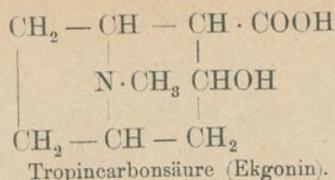
Auch die A. der Betelnuß von der Palme *Areca* sind Piperidinderivate.

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



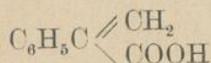
Davon leiten sich die Stammsubstanzen der Alkaloide ab:





Sämtlich synthetisch hergestellt. (*Willstätter.*)

Vom Tropin leiten sich ab: **Atropin** und das stereomere **Hyoscyamin**, die Alkaloide der Solanaceen, z. B. Bilsenkraut, Tollkirsche usw., und einige weniger wichtige A., während das ebendort vorkommende Skopolamin von einem dem Tropin ähnlichen Kern abstammt. Sämtlich sehr giftig und wichtig als Heilmittel. Erzeugen Pupillenerweiterung, Rauschzustände, Gehirnähmung. Atropin und Hyoscyamin sind Salze des Tropins mit der Tropasäure



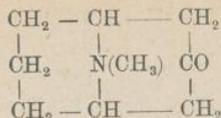
Mandelsaures Tropin ist das (künstlich hergestellte) Homotropin.

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

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

Das Tropicocain der javanischen *Koka* ist ein Derivat eines stereomeren Tropins (Pseudotropin). Ähnlich verwendet.

4. Zwei kondensierte Piperidinkerne, aber in analoger Art wie im Tropin gebunden, enthalten die wichtigen A. des Granatbaumes, *Punica granatum*, das Pelletierin und Pseudopelletierin. Letzteres hat die Konstitution:



5. Chinolinderivate sind die ungemein wichtigen A. der Chinarinde (*Cinchona*, *Remijia*). Vor allem **Chinin**, als Fiebermittel und Spezifikum bei Malaria, ferner Cinchonin, Cuprein u.a. Enthalten ireben dem Chinolinring noch einen sehr komplizierten weiteren Stickstoffring.

Auch die sehr giftigen krampferregenden A. der Strychnossamen, **Strychnin** und **Brucin**, sind Chinolinderivate. Näheres noch nicht bekannt. Wahrscheinlich gehören auch die höchst giftigen A. des Curare und der Aconitumarten zu den Chinolinderivaten.

6. Isochinolinderivate.

Zu dieser Gruppe gehören vor allem die A. des **Opiums**, aus *Papaver somniferum* (Mohn). Diese wichtige Droge enthält einige 20 Alkaloide, von denen **Morphin**, als Narcoticum, das wichtigste ist. Zu derselben Untergruppe gehört das **Codein**, das ähnlich, aber schwächer wirkt. Die andere Untergruppe ist die des Papaverins, (Papaverin, Narcotin, Laudanosin usw.). Diese A. sind relativ einfache Isochinolinderivate. Dagegen zeigt die Morphingruppe (Morphin, Codein, Thebain) höchst komplizierte Struktur.

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

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

§ 105.

Proteine oder Eiweißstoffe.

Die Konstitution der Eiweißkörper, die im lebenden Organismus eine so wesentliche Rolle spielen,

ist nur in großen Zügen bekannt. Sie enthalten alle Stickstoff und Schwefel. Ihr Molekül besteht im wesentlichen aus einer Anzahl amid-(polypeptid-)artig aneinander gebundener Aminosäuren (vgl. § 60), doch ist über die Bindung dieser Polypeptidkomplexe untereinander noch sehr wenig bekannt. Jedenfalls ist das Proteinmolekül sehr groß; man hat Mol.-Gew. von 6000—15000 gefunden. Viele Proteine sind in allen Lösungsmitteln unlöslich; soweit sie in Wasser löslich sind, zeigen sie alle Eigenschaften des kolloiden Zustandes, z. B. werden sie durch Salze und Metallverbindungen, Tannin usw. ausgefällt, beim Erhitzen coaguliert usw. Näh. s. in meinem Grundriß der Biochemie.

Man teilt die tierischen Eiweißstoffe jetzt folgendermaßen ein:

I. Einfache Eiweißkörper.

1. Albumine: löslich in Wasser, werden durch Zusatz von sehr wenig Säuren oder Alkalien nicht gefällt, fallen erst bei mehr als Halbsättigung mit Ammonsulfat aus. Serumalbumin, Lactalbumin.

2. Globuline: unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten neutralen Salzlösungen, fallen durch unvollständige Sättigung mit Ammonsulfat bei 25—48% aus. Serumglobulin, Fibrinogen usw.

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

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

4. Gerüsteiweiße, Skleroproteine, früher Albuminoide genannt. Unlösliche Eiweißkörper, z. B. Kollagen des Bindegewebes (gibt beim Kochen Glutin oder Leim); Keratin der Haare, Elastin der Sehnen usw.

5. Histone und Protamine sind relativ sehr einfache Proteine. Histone hauptsächlich in den sog. Nucleoproteiden der Zellkerne, Protamine im Fischsperma. Letztere bestehen aus nur wenigen Baustoffen, vor allem Arginin. Sie sind basischer Natur.

II. Zusammengesetzte Eiweißkörper (Proteide).

1. Phosphorproteide, vor allem das Casein der Milch. Säure, löslich in Alkali, unlöslich in Wasser. Ferner die Vitelline, z. B. des Eidotters. Phosphorhaltig.

2. Glykoproteide enthalten reichlich Glucosamin (S. 118): Eieralbumin, Mucin des Schleimes, Mucocoeide im Serum usw.

3. Nucleoproteide sind die wesentlichsten Bestandteile der Zellkerne. Bestehen aus einem Eiweißkern (häufig Histon) und den Nucleinsäuren, komplizierten Stoffen, die neben Phosphorsäure noch Purine, Adenin und Guanin (§ 102), sowie Pyrimidine (S. 157) als Glykoside enthalten.

4. Hämoglobin, der rote Farbstoff des Blutes, enthält ein Histon, das Globin, gebunden an einen eisenhaltigen Pyrrolkern (S. 154), das Hämochromogen. Nimmt Sauerstoff auf und geht in Oxyhämoglobin über, das den O_2 leicht wieder an die Gewebe abgibt (innere Oxydation). Näh. s. Grundriß der Biochemie.

III. Veränderte Eiweißkörper.

1. Acid- und Alkalbuminate entstehen durch schwache Einwirkung von Säuren resp. Alkalien auf Eiweiß. Unlöslich in Wasser und Salzlösungen, löslich in Alkalien resp. Säuren.

2. Koagulierte Eiweißstoffe durch Kochen der Lösungen; bei der Fibringerinnung des Blutes (Umwandlung des Fibrinogens).

3. Albumosen und Peptone entstehen aus den Eiweißstoffen durch Hydrolyse (z. B. bei der Pepsinverdauung im Magen). Die Albumosen, unter denen man wieder verschiedene Arten (Proto-, Hetero-, Deutero-Albumosen) unterscheidet, werden durch Ammoniumsulfat aus ihren Lösungen ausgeschieden, die Peptone nicht. Die Peptone bilden das Endprodukt

der Magenverdauung der Eiweißstoffe. Albumosen und Peptone stellen nicht einheitliche chemische Verbindungen, sondern Gemische verschiedener Abbauprodukte dar. Körper mit den Reaktionen der Albumosen und Peptone sind in den sog. Polypeptiden von *Emil Fischer* synthetisch erhalten worden. Einige dieser Polypeptide sind auch bei vorsichtiger Spaltung von Eiweißstoffen direkt aus ihnen erhalten worden. Durch die Fermente im Darm werden die Eiweißstoffe noch weiter verändert und gespalten; die Spaltprodukte werden resorbiert und im Organismus z. T. wieder zu Eiweiß regeneriert, z. T. abgebaut, und der Stickstoff als Harnstoff ausgeschieden.

Spaltungsprodukte der Eiweißstoffe.

Beim Erhitzen der Eiweißstoffe mit konzentrierter Schwefelsäure oder bei der Verdauung mit Trypsin resp. Erepsin (s. u.) werden die Eiweißstoffe tiefgreifend gespalten. Man erhält so:

I. Aminosäuren.

Glykokoll (Aminoessigsäure).
Alanin (Aminopropionsäure).
Valin (Aminovaleriansäure).
Leucin und Isoleucin (Aminocaprinsäuren).
Asparaginsäure (Aminobernsteinsäure).
Glutaminsäure (Aminoglutarsäure).

II. Diaminosäuren und ihre Derivate.

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

III. Oxyaminosäuren resp. Thioaminosäuren.

Serin (Aminooxymilchsäure).
Cystein (Aminothiomylichsäure).

IV. Benzolderivate.

Phenylalanin.

Tyrosin (Oxyphenylalanin).

V. Andere ringhaltige Verbindungen.

α -Pyrrolidincarbonsäure (Prolin).

Oxyprolin.

Histidin (Imidazolaminopropionsäure).

Tryptophan (Indolaminopropionsäure).

Sämtliche Eiweißspaltprodukte (Glykokoll ausgenommen) sind optisch aktiv.

§ 106.

Toxine und Fermente.

Eine sehr große Bedeutung haben in neuerer Zeit Stoffe gewonnen, die auch stickstoffhaltige Kolloide sind, aber nicht Eiweißstoffe im engsten Sinne zu sein scheinen. Sie sind charakterisiert durch ihre merkwürdige, streng spezifische Wirksamkeit und ihre große Empfindlichkeit gegen äußere Einflüsse, besonders gegen Erwärmen.

Die Toxine sind Stoffe von unerhörter Giftigkeit für empfängliche Tiere, während sie auf andere gar nicht einwirken. Sie werden vor allem von einigen Bakterien erzeugt (Tetanus, Diphtherie usw.). 0,00002 Milligramm Tetanustoxin tötet eine Maus, während man einem Huhn die relativ tausendfache Menge ohne Schaden geben kann. Ihre Konstitution ist völlig unbekannt. Ähnliche Toxine sind die Schlangengifte, sowie die Gifte einiger Samen, so das Ricin des Ricinussamens und das Abrin des Jequiritysamens. Sie wirken zum großen Teil nur vom Blute aus, sind dagegen vom Munde aus harmlos. Besonders wichtig ist, daß man durch vorsichtige Einführung kleiner Mengen die Tiere gegen große Dosen desselben Giftes giffest machen (immunisieren) kann und daß dann das Blut dieser Tiere spezifische Gegengifte (Antitoxine)

enthält, die die Toxine unschädlich machen (*Behring, Ehrlich, Calmette*). Darauf beruht die Heilserumtherapie.

Die Fermente oder Enzyme sind Stoffe, die den Toxinen durch ihre Empfindlichkeit gegen Erwärmen und die strenge Spezifität ihrer Wirkung nahe stehen. Doch ist die Art ihrer Wirkung eine ganz andere. Sie zeigen als Hauptwirkung die Fähigkeit, komplizierte Stoffe zu spalten und sie, gewöhnlich unter Wasseraufnahme (Hydrolyse), in einfachere Stoffe überzuführen. Sie sind z. T. Ausscheidungen (Sekrete) lebender Zellen, z. T. haften sie mehr oder minder fest der lebenden Zelle an (Endoenzyme). Doch ist der früher gemachte Unterschied zwischen den Fermenten, die fest an lebenden Zellen haften (geformte F.), und den „ungeformten“ Fermenten oder Enzymen kein prinzipiell durchgreifender. (Näh. s. Grundriß d. Biochemie).

Die wichtigsten Fermente sind folgende:

I. Enzyme, die Eiweißkörper spalten (Proteasen).

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

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

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

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

der Säugetiere findet sich auch eine Peptase, das Erepsin.

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

6. Das Fibrinenzym (Thrombase) des Blutes, das das Fibrinogen in den Faserstoff, Fibrin, umwandelt.

II. Amidspaltende Fermente, Amidasen: Am wichtigsten Urease, welche Harnstoff in kohlen-saures Ammon spaltet (S. 109). In Bakterien und einigen Pflanzen. Ähnliche Fermente führen die Aminopurine (§ 102) in Oxypurine über, so Guanin in Xanthin. Sie spielen im tierischen Stoffwechsel eine Rolle.

III. Fettspaltende Enzyme (Lipasen) im Magen-saft, im Bauchspeichel, in einigen Samen und Pilzen. Spalten Fette in Glycerin und Fettsäure.

IV. Auf Kohlehydrate wirkende Enzyme (Carbohydrasen).

1. Amylase (Diastase) spaltet Stärke in Maltose und Dextrine. Sie findet sich in vielen keimenden Samen, besonders im Malz, im Speichel, Blut, Darm-saft, Bauchspeichel und Organen aller höheren Tiere und in vielen niederen Tieren und Pflanzen.

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

3. Invertase spaltet Rohrzucker in Glucose und Fruktose; findet sich in der Hefe, im Darmsaft und in Pflanzen.

4. Laktase spaltet Milchzucker in Glucose und Galaktose; findet sich im Darmsaft besonders junger Tiere; in einigen Hefen (Milchzuckerhefen, Kefirpilzen).

5. Cellulase spaltet Cellulose in Cellobiose; findet sich in Bakterien und bei einigen wirbellosen Tieren.

6. Einige andere, die Inulin und andere Kohlehydrate (Hemicellulosen) spalten und danach besondere Namen erhalten haben.

V. Glykosidspaltende Enzyme.

1. Emulsin spaltet das Amygdalin der bitteren Mandeln in Blausäure, Benzaldehyd und Traubenzucker, sowie einige andere Glykoside. In vielen Pflanzen, in einigen Pilzen. Es besteht aus mehreren nacheinander wirkenden Fermenten. Der Vorgang ist ziemlich kompliziert.

2. Myrosin spaltet das Sinigrin des schwarzen Senfsamens in saures schwefelsaures Kali, Zucker und Allylsenföhl.

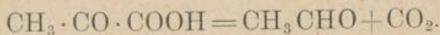
3. Indimulsin spaltet das Glykosid der Indigopflanze (Indican) in Indoxyl und Zucker, Erythrozym das Glykosid der Krappwurzel (S. 153).

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

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

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

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



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

