

Dis- u. Trisazofarbstoffe enthalten die Azogruppe $\text{N}=\text{N}$ zwei- u. dreifach, z. B. Biebricher- u. Croceinscharlach, Azoschwarz, Benzopurpurin, Benzograu, Brillantkongo, Benzobraun, Diamingrün.

Eine Verb. von Naphthylamindisulfonsäure mit Tetrakisazotoluidin findet als Trypanblau, mit Tetrakisazobenzidin als Trypanrot med. Anw.

Substantive Farbstoffe (S. 541) verdrängen adjekt. Farbstoffe immer mehr; sie sind Schwefelfarbstoffe (S. 541) oder Dis- (= Tetrazo-) u. Trisazoverb., die mehrere direkt verkettete C-Atomringe in der Mol. enthalten, z. B. Kongorot, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)\text{N}=\text{N}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)$, während z. B. die Disazoverb. Biebricher Scharlach, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})$, nur mit Beizen färbt, da sie keine direkt verkettete C-Atomringe enthält.

Z. B. erhält man durch Diazotieren von Benzidin (S. 536), Dianisidin (S. 536) oder Diaminostilben, $\text{H}_2\text{N}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ (S. 538), Disazoverb., welche beim Kuppeln (S. 570,7), namentlich mit Naphthalinverb., die entspr. substantiven Disazofarbstoffe geben u. Benzidinfarbstoffe heißen; hierher gehören z. B. Benzazurin, Kongorot, -gelb, -orange, Chrysamingelb, Diaminschwarz, -rot, -braun, Brillantgelb (Curcumein), Sambesirof.

6. Phosphor, Arsen usw. enth. Kohlenwasserstoffe.

Man kennt, wie bei aliph. Verb., nicht nur Verb. der Aryle mit den betr. Metalloiden, z. B. Triphenylarsin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$, Naphthyläthylphosphin, $(\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, sondern auch Verb., welche Reste der H-Verb. der betr. Metalloide enthalten, z. B. Phenylphosphin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$; $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$, ein Derivat von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsH}$, fand als Kampfgas (Blaukreuzgas) Anw.

Auch Verb. der Aryle mit einem drei- oder fünfwert. Jodatom sowie mit einem vierwert. Schwefelatom sind bekannt (S. 482), z. B. Jodobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{JO}_2$, Jodosobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{JO}$, Diphenyljodoniumhydroxyd $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}^+\text{OH}^-$. Zykl. Ammoniumbasen analoge Verb. von P, As usw. sind nur als Salze bekannt, z. B. Tetraphenylphosphoniumjodid $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PJ}$.

Außerdem gibt es eine Reihe von Verb., welche, analog den Azoverb. mit der Gruppe $\text{N}=\text{N}$ konstituiert, die Gruppen $\text{P}=\text{P}$, $\text{As}=\text{As}$ usw. (oder auch Gruppen wie $\text{As}=\text{Sb}$, $\text{As}=\text{Bi}$) enthalten, u. daher Phospho-, Arso- (Arseno-)verb. usw. heißen, z. B. Phosphobenzol, $\text{H}_5\text{C}_6\text{P}=\text{P}\text{C}_6\text{H}_5$, Arso-naphthalin, $\text{H}_2\text{C}_{10}\text{As}=\text{As}\text{C}_{10}\text{H}_7$. Sie bilden gelbe, braune oder schwarze Krist.

Arsodiaminodioxybenzol, $(\text{NH}_2)(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3\text{As}=\text{As}\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NH}_2)$. Das Hydrochlorid, Ehrlich-Hata 606, *Salvarsan, ist ein gelbes Pulver, lösl. in W. u. Wg., unl. in Äther, enthält 34 Proz. As; Neosalvarsan u. Sulf-oxylat, sind Verb. von Salvarsan mit Rongalit (S. 396), die sich schwerer oxydieren, Silbersalvarsan ist eine Verb. von 1 Mol. Ag_2O mit Dinatrium-salvarsan, Neosilbersalvars. enthält Silber- u. Neosalvars., Arsalyt ist Arso-methylaminodiphenylamin $(\text{CH}_3)\text{HN}\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{As}=\text{As}\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_3)$.

Arsophenylaminoessigsäure, Arsophenylglycin (Arso s. oben), $\text{HOOC}\text{CH}_2\text{HN}\text{C}_6\text{H}_4\text{As}=\text{As}\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\text{CH}_2\text{COOH}$, findet als Na-Salz (Spirarsyl) med. Anw. gegen Trypanomiasis.

III. Heterokarbozyklische Verbindungen.

Konstitution.

Heterokarbozykl. oder heterozykl. Verb. heißen alle Verb., deren Mol. eine ringförmige geschlossene Atomkette (Heteroring) enthält, die aus C-Atomen u. einem oder mehreren anderen Atomen gebildet ist (S. 331).

In solchen Heteroringen vorhandene Atome, welche keine C-Atome sind, heißen Heteroatome u. nach deren Zahl unterscheidet man mono-, di-, usw. -heteroatomige Ringe, nach der Zahl aller Ringatome aber drei-, vier-, usw. -gliedrige Ringe, bzw. heterozykl. Verb. oder Heteroverbindungen (s. Figuren S. 574).

Heterozykl. Ringe mit drei u. vier, sowie mit mehr als sechs Ringatomen, sind in geringer Zahl bekannt; erstere wurden schon im Anschluß an die sie bildenden aliph. u. zykl. Verb. betrachtet (s. S. 578), zu letzteren gehören z. B.

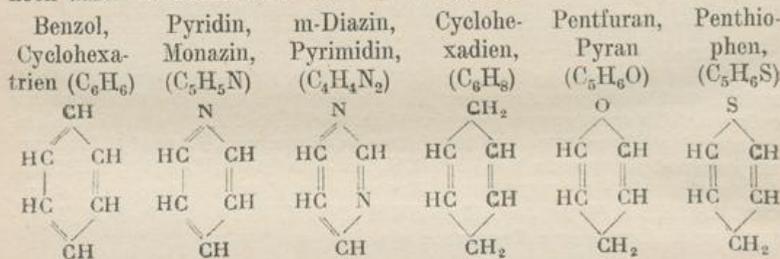
Pentame- $(\text{CH}_2)_3 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{NH}$ u. Sebacinsäure- $(\text{CH}_2)_8 \begin{matrix} \text{CO-NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO-NH} \end{matrix}$; solche Verb. sind, wie andere hydroheterozykl. Verb., die keine oder nur einen Teil der möglichen Doppelbindungen der Ring-Atome besitzen, alizykl. Verb. (S. 357).

Heterozykl. Verb. mit fünf u. sechs Ringatomen u. mit mehreren Doppelbindungen der Ringatome, wie im Cyclopentadien- (S. 549) oder im Benzolring, sind nebst ihren Derivaten mit mehreren Atomringen, den isozykl. Verb. chemisch sehr ähnlich u. bilden die nachfolgend betrachtete Gruppe der heterozykl. Verb. im engeren Sinne.

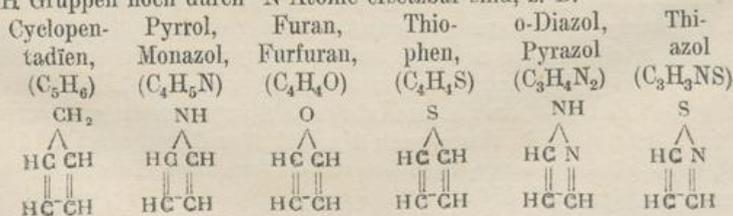
Im Gegensatz zu heterozykl. Verb. mit weniger oder mehr wie 5 u. 6 Atomen im Ringe lassen sich heterozykl. Verb. mit 5 u. 6 C-Atomen, analog den ihnen entspr. isozykl. Verb., nicht in einfacher Weise sprengen.

Von fünf- u. sechsgliedrigen Heteroverb. sind die mit N^- , S^- u. O^- Atomen im Ring die wichtigsten; kein Element aber vermag so viele u. so beständige Heteroverb. zu bilden, wie der Stickstoff.

Sechsgliedrige Heteroverb. mit N-Atomen im Ring können als Derivate des Cyclohexatriens, C_6H_6 (Benzols), gelten, in dem CH -Gruppen (Methylenylgruppen, S. 361) durch N -Atome ersetzt wurden; die Verb. mit einem O^- oder S^- Atom im Ring können als Derivate des Cyclohexadiens, C_6H_8 (Dihydrobenzols), gelten, in dem eine der beiden CH_2 -Gruppen durch ein O^- oder S^- Atom ersetzt ist, während die vorhandenen CH -Gruppen noch durch N -Atome ersetzbar sind usw., z. B.



Fünfgliedrige Heteroverb. können als Derivate des Cyclopentadiens, C_5H_6 , gelten, dessen CH_2 -Gruppe durch die NH -Gruppe oder durch ein O^- bzw. S^- Atom ersetzt wurde, während außerdem dessen CH -Gruppen noch durch N -Atome ersetzbar sind, z. B.

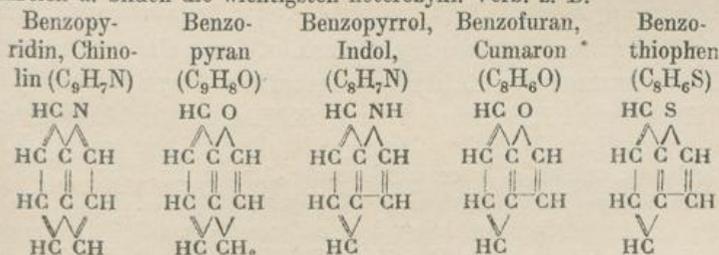


Pentfuran (Pyran) u. Penthiophen u. deren Derivate haben nur zwei Doppelbindungen in der Mol. u. verhalten sich daher wie alizykl. Benzolderivate u. sind weniger beständig gegen chem. Angriffe wie Pyridin, während fünfgliedrige Heteroringe mit zwei Doppelbindungen sich wie isozykl. Ringe verhalten; andererseits sind Heteroverb. mit 5 u. 6 Ringatomen, wie die entspr. isozykl. Verb., beständiger wie solche mit mehr oder weniger Ringatomen. Verb. mit Metallheteroatomen (S. 572) werden S. 611 betrachtet.

Auch Verb. mit direkt oder durch C-Atome verketteten Atomringen, sind bekannt, z. B. Dipyridyl, $\text{NH}_4\text{C}_5\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, Dichinoly, $\text{NH}_6\text{C}_9\text{C}_6\text{H}_6\text{N}$, Pyridylpyrrol $\text{NH}_4\text{C}_5\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$ (s. Nicotin S. 606), Furylmethyl diazol, $\text{OH}_3\text{C}_4\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$ (s. Pilocarpin S. 606).

Ferner kennt man Verb. mit kondens. Heteroatomringen u. mit verketteten kond. Atomringen, so einen kond. Pyrrol-Pyridinring in den Cocaalkaloiden, zwei kond. Pyridinringe, durch $\text{CH}(\text{OH})$ mit einem Chinolinring verkettet, in den Chinaalkaloiden (S. 606). Naphthyridin u. isomeres Copyrin bestehen aus zwei kond. Pyridinringen (S. 576).

Während diese kondens. Verb. nur in geringer Zahl bekannt sind, sind durch Kondens. von heterozykl. mit isozykl. Ringen entstehende Verb. zahlreich u. bilden die wichtigsten heterozykl. Verb. z. B.



Substitution. Addition. Isomerie.

Durch Substitution der H-Atome am Atomringe entstehen wie bei den isozykl. Verb. die versch. Derivate; wie bei isozykl. Verb. sind auch hier Alkohole u. Phenole, sowie deren Derivate, Halogen-, Sulfonsäure- u. Nitroverb., Derivate mit Metallatomen u. drei- u. höherwertigen Metalloiden (s. S. 611) bekannt; Diazo- u. Azoverb. kennt man nur vereinzelt, z. B. bei den Pyrrolen, Azolen, Pyridin, Chinolin.

Durch Addition am Atomring entstehen, indem sich, unter ganzer oder teilweiser Lös. der Doppelbindungen desselben, einwertige Atome oder Atomgruppen anlagern, aliheterozykl. Verb. (S. 494), welche wie die alizykl. Verb. mit Abnahme der Doppelbind. der Ringatome immer mehr aliph. Eigensch. annehmen; z. B. entsteht aus Pyridin $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, das Hexahydropyridin $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{H}_6)$, welches durch Oxydation wieder Pyridin gibt.

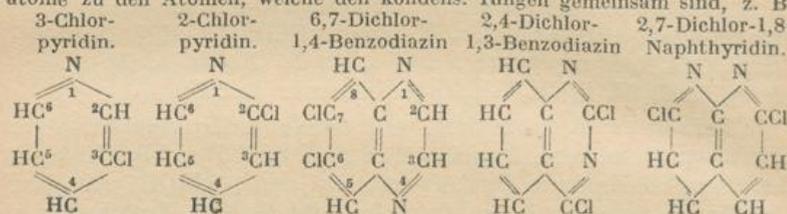
Ortsisomerien werden wie bei analogen Isomerien isozykl. Verb. durch die gegenseitige Stellung der Substituenten bedingt (S. 496) u. außerdem noch durch deren Stellung zu den Heteroatomen (Heteroisomerien), so daß schon Monoderivate Ortsisomere bilden (s. S. 576 Fig. 1 u. 2).

Ringisomerien (Heteroisomerien) treten auf bei Verb. mit zwei u.

mehr Heteroatomen durch deren versch. gegenseitige Stellung im Ring (s. unten in Figur 3 u. 4 die Ringe rechts).

Isomeren der aliph. Seitenketten entsprechen denen der analogen isozykl. Verb. u. werden wie diese bezeichnet (S. 501).

Isomeren bei kondens. Verb. treten wie bei kond. zykl. Verb. auf, wozu noch bei Verb. mit versch. Atomringen Ortsisomeren kommen können, die durch versch. Stellung der Substituenten an den versch. Atomringen entstehen, sowie Ringsisomeren, bewirkt durch die versch. Stellung der Heteroatome zu den Atomen, welche den kondens. Ringen gemeinsam sind, z. B.



Alle diese Isomeren werden am klarsten wie vorstehend durch Numerierung der Ringatome in Uhrzeigerichtung, bei einem Heteroatom beginnend, bezeichnet; weitere Bezeichnungen s. S. 584 u. S. 595.

Isomeren bei Additionsprodukten kommen auch durch die versch. Stellung der noch vorhandenen Doppelbindungen zu stande u. werden wie die entspr. hydroisozykl. Verb. bezeichnet (s. ferner hydroheterozykl. Verb.).

Allgemeines über heterozykl. Verb. u. deren Benennung.

1. Benennung der Kohlenwasserstoffe u. ihrer Derivate.

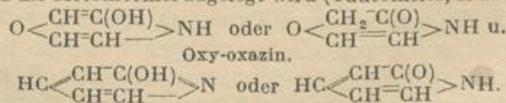
Heterozykl. K.W. haben, wie zykl. K.W., meist Trivialnamen, bzw. keine systematische Benennung; hingegen ist diese bei den azozykl. K.W. vorhanden (s. unten), d. h. bei K.W. mit N-Atomen im Ring.

Homologe K.W. entstehen durch Eintritt aliph. K.W.-Radikale u. werden dementspr. benannt, haben aber außerdem oft noch Trivialnamen, z. B. Methylpyridin oder Picolin $C_5H_4(CH_3)N$, Dimethylchinolin oder Cryptidin $C_9H_5(CH_3)_2N$.

Sechsgliedrige azozykl. K.W. enden, entspr. ihrem Charakter als Ringamine, auf -in u. heißen Azine, fünfgliedrige azozykl. K.W. enden auf -ol u. heißen Azole; nach der Zahl der vorhandenen N-Atome unterscheidet man Monazine (Pyridine), Diazine usw., bzw. Monazole (Pyrrole), Diazole usw., u. dementspr. heißen K.W. mit O- u. N-Atomen im Ring Oxazine, Dioxazine, Oxazole, Dioxazole, Dioxdiazole usw.

Verb. mit S- nebst N-Atomen im Ring heißen Thiazine, Thio-diazine, Thiazole, Thiodiazole usw.

Mit den Oxazinen, Oxazolen usw. sind nicht zu verwechseln die Oxy-azine, Oxyazole usw., d. h. die durch HO-Gruppen substit. heterozykl. K.W., welche sowohl als Phenole, als auch als Ketone reagieren, so daß ihnen bald die Enol-, bald die Ketonformel zugelegt wird (Tautomerie, s. S. 332), z. B.



Oxy-monazin (Oxypyridin, Pyridon).

Die -SH-Derivate heißen Mercaptazine, Mercaptazole usw., z. B. $C_4H_3(\text{SH})N_2$ Mercaptodiazin u. $C_4H_2(\text{SH})NS$ Meroaptothiazol (s. S. 574).

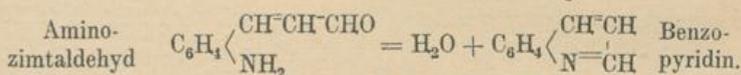
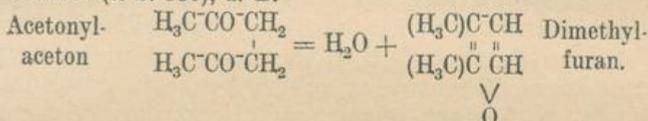
Heterozykl. K.W.-Radikale als Substituenten finden nur vereinzelt Anw. zur Benennung, da heterozykl. Verb. meist als Substitutionsderivate ihrer K.W., nach den bei den isozykl. Verb. angegebenen Regeln, benannt werden.

2. Allgemeines.

Die wichtigsten heterozykl. Verb. leiten sich ab von den vorerwähnten K.W., sowie von den entspr. kondens. K.W., namentlich von solchen mit Benzolringen (s. Figuren unten u. S. 578).

Derivate der heterozykl. einfachen u. kondens. K.W. werden, wegen ihrer geringeren Anzahl u. Bedeutung, nicht wie aliph. u. isozykl. Verb. in homologen Reihen, sondern gleich im Anschluß an die betr. K.W. besprochen.

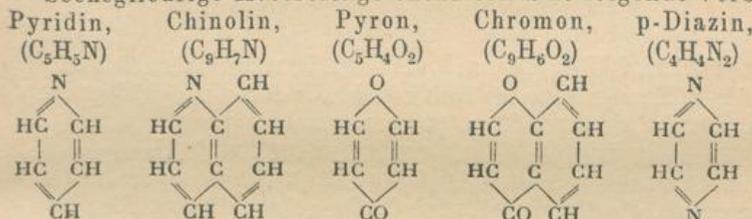
Zur Darst. gibt es nur wenige synth. Methoden von allgemeiner Anwendbarkeit; einfache heterozykl. Verb. werden namentlich durch Kondensation (S. 345) entspr. aliph. Verb. erhalten. Kondens. heterozykl. Verb. werden durch Kondens. einfacher, bzw. kondens. isozykl. Verb. mit aliph. Seitenkette erhalten (s. S. 580), z. B.



Nitro- u. Sulfonsäurederivate haben daher für die Synth. heterozykl. Verb. nicht die Bedeutung wie für die Synth. isozykl. Verb.

Viele Derivate werden direkt aus den heterozykl. K.W. gewonnen, welche sich im Steinkohlen- u. Holzteer vorfinden, namentlich aber im stinkenden Tieröl, d. h. in dem durch trockne Dest. der Knochen u. anderer tierischer Abfälle erhaltenen Teer.

Sechsgliedrige Heteroringe enthalten z. B. folgende Verb.:



Pyridin, C₅H₅N, Monazin u. dessen Homologe finden sich im Steinkohlen- u. namentlich im Knochensteer, als bas., charakt. riechende Flüss. von den Eigensch. der tert. Amine, entspr. ihrem trisubstit. N-Atom.

Pyridinderivate sind versch. Pflanzenbasen (Alkaloide), z. B. Coniin im Schierling, Piperin in den Pfefferkörnern, Arecolin in den Areca-(Betel-)nüssen; einen kond. Pyridinphenanthrenfuranring haben die wichtigsten Pflanzenbasen des Opiums, das Morphin, Codein, Thebain.

Chinolin, C₉H₇N, Benzopyridin, u. dessen Homologe, sind Begleiter des Pyridins u. bilden bas., charakt. riechende Flüss.

Chinolinderivate sind die Basen Chinin in der Chinarinde, Brucin

u. Strychnin in den Krähenaugensamen, ferner versch. synth. Farbstoffe (Chinolinfarben) u. Arzneimittel, z. B. Atophan u. Chinosol.

Isochinolinderivate sind Papaverin u. Narcotin im *Opium.

Pyron, $C_5H_4O_2$, das synth. erhaltene Keton des hypothet. Pentfurans (Pyrans, C_5H_6O , S. 574), ist eine arom., schwachbas. Flüss.

Benzopyron, $C_9H_6O_2$ (Chromon), synth. erhalten, bildet geruchl. Krist. (Struktur S. 577), ist die Stammverb. der Flavon- u. Xanthonfarben.

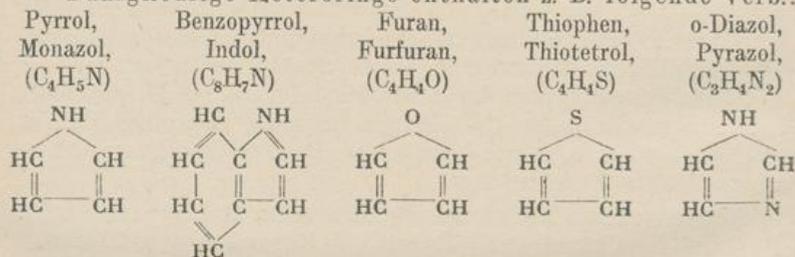
Phenylbenzopyron, $C_9H_5(C_6H_5)O_2$, (Flavon) u. Dibenzopyron, $C_{13}H_8O_2$ (Xanthon, aus drei kond. Ringen bestehend), sind die Stammstoffe der meisten gelben Pflanzenfarbstoffe; ein isomeres Phenylbenzopyron ist die Stammverb. der Anthocyanidine, welche als Glykoside (Anthocyane) die meisten blauen, violetten u. roten Beeren- u. Blütenfarben bilden.

Diazine, $C_5H_4N_2$, sind Bestandteile vieler Nucleinsäuren, welche die Phosphornucleoproteide genannten Eiweißstoffe aufbauen,

Hexahydrodiazin, $C_5H_4N_2(H)_6$, ist der Arzneistoff Piperazin; ein kondens. Diazindiazolring mit drei Ketongruppen bildet die Harnsäure.

Dibenzodiazine, $C_{12}H_8N_2$ (Struktur S. 595), ferner Tribenzodiazine, sowie Dibenzooxazine u. Dibenzothiazine, d. h. kondens. Verb. aus zwei oder drei Benzolringen u. einem entspr. Azinring, sind die Stammverb. vieler synth. erhaltener blauer oder violetter Farbstoffe (S. 598).

Fünfgliedrige Heteroringe enthalten z. B. folgende Verb.:



Pyrrrol, C_4H_5N , **Monazol**, u. dessen Homologe finden sich im Steinkohlen- u. Knochentee u. als Spaltlinge der Eiweißstoffe; sie bilden schwachbas., charakt. riechende Flüss. (s. Benzopyrrrol).

Dimethyläthylpyrrrol, $C_4H_2(C_2H_5)(CH_3)_2N$ (Hämopyrrrol), u. Trimethyläthylpyrrrol, $C_4H(C_2H_5)(CH_3)_3N$ (Phyllopyrrrol), sind die Stammverb. des Chlorophyllfarbstoffs der grünen Pflanzen, der Blut- u. Gallenfarbstoffe, der normalen Harn- u. Kotfarbstoffe.

Pyrrrolpyridinringe bilden die Stammverb. der Alkaloide Atropin in der Tollkirsche, Hyoscyamin im Bilsenkraut, Cocain in den Kokablättern, Nicotin in den Tabakblättern.

Benzopyrrrol, C_8H_7N , **Indol**, begleitet das Pyrrrol, bildet unangenehm riech., schwachbas. Krist.; es ist der Stammstoff des Farbstoffs Indigo, $C_{16}H_{10}O_2N_2$, der aus zwei verketteten Benzopyrrrolringen besteht, die zwei Ketongruppen enthalten. Methylindol, $C_8H_8(CH_3)N$, Skatol, wie Indol ein Spaltling der Eiweißstoffe, bedingt den Geruch des Menschenkots.

Indolaminopropionsäure, $C_8H_6(CH_2-CH-NH_2-COOH)N$, Trypto-

phan, u. Tetrahydropyrrolcarbonsäure, $C_4H_4(COOH)(H_4)N$, Prolin, sind Bausteine fast aller Eiweißstoffe u. daher Spaltlinge derselben.

o-Diazol, $C_3H_4N_2$, Pyrazol, bildet das Dihydropyrazol, $C_3H_6N_2$, dessen Keton, das Pyrazolon, $C_3H_4ON_2$, die Stammverb. wertvoller Arzneistoffe ist, z. B. des Antipyrins, Pyramidons u. Salipyrins.

Furan, C_4H_4O , nebst Methylfuran im Fichtenholztee, ist eine neutrale, schwachriech. Flüss.; sein Aldehydderivat Furool, $C_4H_3(CHO)O$, entsteht aus allen Pflanzenstoffen, welche Pentosen oder Pentosane enthalten, bei der Dest. mit verd. H_2SO_4 . Ein Furanring verkettet mit einem Diazolring, bildet die Stammsubstanz der Pflanzenbasen Pilocarpin u. Jaborin in den Jaborandiblättern (S. 606).

Benzofuran, C_8H_6O (Cumaron), analog dem Benzopyrrolkonstituiert, findet sich nebst seinen Homologen im Steinkohlenteer, ist eine neutrale Flüss., die mit anorg. Säuren harzartige Massen (Kunstharze) gibt.

Thiophen, C_4H_4S , im Steinkohlenteer u. daher im Benzol, hat mit diesem chem. u. physik. die größte Ähnlichkeit.

Bildung u. Zersetzung heterozykl. Verb.

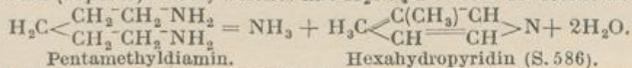
1. Bildung heterozykl. Verb. aus aliph. u. isozykl. Verb.

Während sich nur wenige isozykl. Verb. aus aliph. Verb. gewinnen lassen, ist dies bei den heterozykl. Verb. leicht u. daher ihre Darst. aus aliph. Verb., z. B. durch innere Kondensation, bzw. die Darst. kond. heterozykl. Verb. aus isozykl. Verb. mit aliph. Seitenkette, viel gebraucht.

Hierzu dienen namentlich Ketone u. deren Derivate (Ketonsäuren, Hydrazone usw.), auch finden namentl. isozykl. Amine nebst Aldehyden Anw.

a. Bildung von heterozykl. Verb. mit sechs Ringatomen.

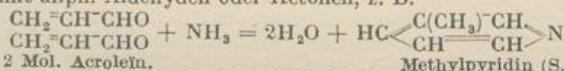
Pyridin, C_5H_5N , entsteht aus Pentamethylendiamin, das erhitzt Hexahydropyridin (Piperin) bildet, welches mit H_2SO_4 die sechs H-Atome abspaltet:



Pentamethylendiamin.

Hexahydropyridin (S. 586).

Alkylpyridine entstehen beim Erhitzen beim Erhitzen aliph. Aldehydammoniate für sich, oder mit aliph. Aldehyden oder Ketonen, z. B.

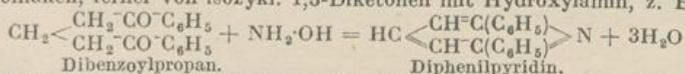


2 Mol. Acrolein.

Methylpyridin (S. 586).

Auf dieser Reaktion beruht die Bild. der Pyridin homologen bei der trocknen Dest. der Knochen usw., indem deren Fett Acrolein abspaltet, das mit dem aus dem Eiweiß entstehenden NH_3 reagiert (S. 585).

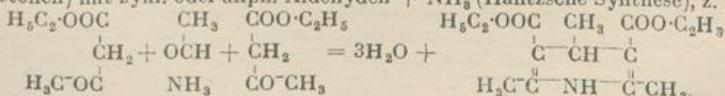
Arylpyridine entstehen beim Erhitzen von isozykl. mit aliph. Aldehydammoniaten, ferner von isozykl. 1,5-Diketonen mit Hydroxylamin, z. B.



Dibenzoylpropan.

Diphenylpyridin.

Wichtig ist ihre Darst. aus zykl. oder aliph. β -Ketonsäureestern (bzw. aus Diketonen) mit zykl. oder aliph. Aldehyden + NH_3 (Hantzsche Synthese), z. B.

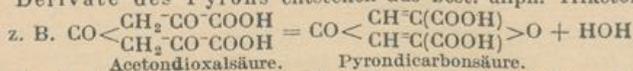


Aus den so entstehenden dihydrierten Alkylpyridincarbonsäureestern werden durch Oxydation die beiden H-Atome abgespalten, dann die Ester mit Alkalilauge in Alkalisalze übergeführt u. aus diesen durch Dest. mit CaO die COO -Gruppen abgespalten (S. 540,4).

Pyron, $C_6H_4O_2$, **Diazine**, $C_4H_4N_2$, **Triazine**, $C_3H_3N_3$ usw., werden am einfachsten aus ihren Carbonsäuren durch COO-Abspaltung gewonnen.

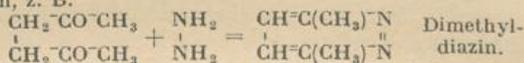
Man führt isozykl. Verb. mit aliph. Seitenketten durch H_2O -Abspaltung in kondens. heterozykl. Verb. über (Beispiele s. S. 581), die oxydiert heterozykl. einringige Carbonsäuren liefern (s. S. 583).

Derivate des Pyrons entstehen aus best. aliph. Triketonderivaten,

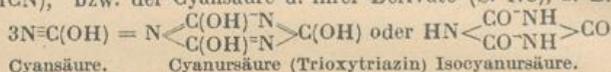


Acetondioxalsäure. Pyrondicarbonsäure.

Derivate des o-Diazins (Pyridazins) entstehen aus 1,4-Diketonen mit Hydrazin, z. B.

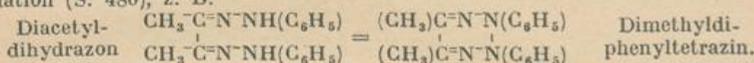


Derivate des s-Triazins entstehen durch Polymerisation der Blausäure (HCN), bzw. der Cyansäure u. ihrer Derivate (S. 475), z. B.



Cyansäure. Cyanursäure (Trioxytriazin) Isocyanursäure.

Derivate des v-Tetrazins entstehen aus Dihydrazonen durch Oxydation (S. 480), z. B.



b. Bildung von heterozykl. Verb. mit fünf Ringatomen.

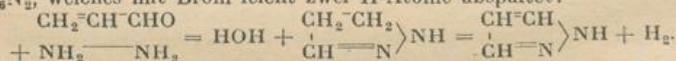
Pyrrrol, C_4H_5N , **Thiophen**, C_4H_4S , **Furan**, C_4H_4O lassen sich aus Zuckersäure u. isomerer Schleimsäure, $C_4H_4(\text{OH})_4(\text{COOH})_2$, Pyrrrol u. Thiophen auch aus Bernsteinsäure, $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, darstellen (Prozeß S. 589).

Acetylen bildet beim Erhitzen mit NH_3 Pyrrrol: $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{NH}_3 = \text{C}_4\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2$, mit Metallsulfiden Thiophen: $2\text{C}_2\text{H}_2 + \text{S} = \text{C}_4\text{H}_4\text{S}$.

Derivate des Pyrrrols, Thiophens u. Furans werden aus aliph. γ -Diketonen erhalten (Prozeß S. 589).

m-Diazol, $C_3H_4N_2$ (Glyoxalin) entsteht durch Einw. von NH_3 auf Glyoxal + Formaldehyd: $\text{NH}_3 + \text{H}^{\text{CHO}} + \text{NH}_3 = 3\text{HOH} + \begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{NH}$.

o-Diazol (Pyrazol) entsteht aus Acrolein mit Hydrazin über Pyrazolin, $C_3H_5N_2$, welches mit Brom leicht zwei H-Atome abspaltet:

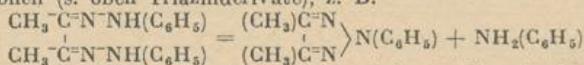


Derivate des o-Diazols entstehen aus β -Ketonensäureestern (bzw. aus Ketoaldehyden oder β -Diketonen) mit Arylhydrazinen, z. B.

Benzoylacetone $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$ (C_6H_5) $\text{C}^{\text{CH}}\text{-C}(\text{CH}_3)$ Diphenyl-
+ Phenylhydrazin $\text{NH}_2\text{-NH-C}_6\text{H}_5$ = $\text{N}^{\text{N}}(\text{C}_6\text{H}_5)$ methylpyrazol.

o-Triazol, $C_3H_3N_3$ entsteht aus $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{N}_3\text{H}$ (Azoimid).

Derivate des v-Triazols, $C_2H_3N_3$, entstehen beim Erhitzen von Dihydrazonen (s. oben Triazinderivate), z. B.



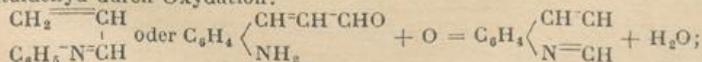
Diacetylhydrazin. Dimethylphenyltriazol. Phenylamin.

Tetrazol, CH_2N_4 entsteht aus $\text{N}_3\text{H} + \text{HCN}$ (Blausäure).

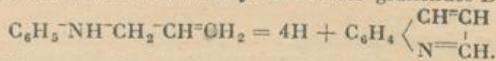
c. Bild. von kondens. heterozykl. Verb.

Dieselben entstehen aus o-Substitutionsderivaten des Benzols, Naphthalins usw. durch Kondens. unter Abspaltung von Atomgruppen, z. B.

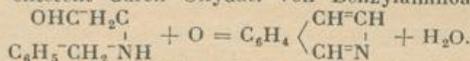
Benzopyridin, C_8H_7N , Chinolin, entsteht aus Acroleinanilin oder Aminozimtaldehyd durch Oxydation:



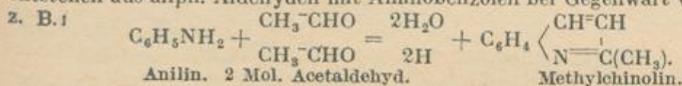
ferner entsteht es durch Leiten von Allylanilin über glühendes Bleioxyd:



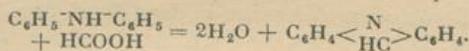
Isochinolin entsteht durch Oxydat. von Benzylaminoacetaldehyd:



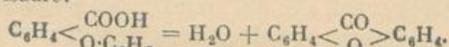
Alkylierte Chinoline, mit den Alkylen im Benzol- oder Pyridinring, entstehen aus aliph. Aldehyden mit Aminobenzolen bei Gegenwart von H_2SO_4 ;



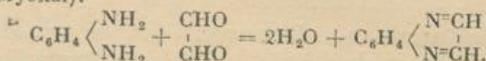
Dibenzopyridin, $C_{12}H_8N$, Acridin, entsteht aus Diphenylamin + Ameisensäure:



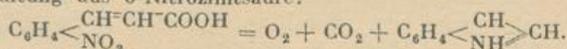
Dibenzo- γ -pyron, $C_9H_6O_2$, Xanthon, entsteht durch H_2O -Abspaltung aus Phenylsalicylsäure:



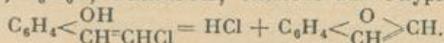
Benzodiazin, $C_8H_8N_2$, Chinoxalin, entsteht aus Phenylendiamin mit Dialdehyd (Glyoxal):



Benzopyrrol, C_8H_7N , Indol, entsteht aus Aminophenylchloräthylen (Prozeß analog der Benzofurandarst.), ferner durch Reduktion u. folgende COO-Abspaltung aus o-Nitrozimtsäure:

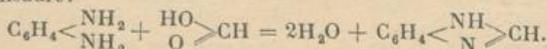


Benzofuran, C_8H_6O , Cumaron, entsteht aus Oxyphenylchloräthylen:

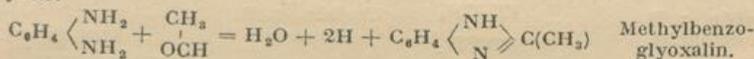


Benzothiophen, C_8H_6S , entsteht aus Thiophenylchloräthylen (Prozeß analog. d. Benzofurandarst.).

Benzodiazol, $C_7H_6N_2$, Benzoglyoxalin, entsteht aus o-Phenylendiamin mit Ameisensäure:



Derivate der Benzodiazole entstehen aus Aryldiaminen mit Aldehyden:

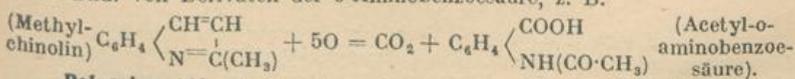


2. Zerlegung heterozykl. Verb. in isozykl., bzw. aliph. Verb.

Diese erfolgt schwierig, außer bei Additionsprodukten u. Verb. mit mehr oder weniger als 5 u. 6 Atomen im Ringe; Ringe mit N-Atomen sind gegen Aufspaltung meist beständiger wie Benzolringe (s. S. 583 u. 585).

Pyridine geben reduziert (z. B. beim Erhitzen mit HJ) Paraffine, z. B. Pyridin, C_5H_5N , gibt Pentan, C_5H_{12} , oxydiert Pyridincarbonsäuren (S. 585).

Chinoline geben oxydiert, unter Sprengung des Benzolrings, Pyridindicarbonsäuren (S. 596); in py-Alkylchinolinen wird der Pyridinring gesprengt unter Bild. von Derivaten der o-Aminobenzoessäure, z. B.



Polyazine, Alkylpolyazine geben reduziert oft Aminoparaffine, oxydiert Polyazincarbonsäuren; Benzopolyazine geben oxydiert, unter Sprengung

des Benzolrings, Polyazindicarbonsäuren, welche wie auch Pyridindicarbonsäuren, oft zu Derivaten aliph. Säuren reduzierbar sind.

Pyrrol- u. Furanderivate geben stark oxydiert Fumar- u. Maleinsäurederivate, z. B. gibt Furan die Fumarsäure, Pyrrol das Maleinimid (S. 583 u. 590).

Polyazole sind gegen Oxydation meist sehr beständig; Alkylderiv. geben oxydiert Polyazolcarbonsäuren, Benzopolyazole liefern Polyazoldicarbonsäuren durch Sprengung des Benzolringes (S. 581 u. 583).

Einteilung.

Man teilt die heterozykl. Verb. nach Anzahl u. Art der ringbildenden Atome ein (S. 573) u. dementspr. werden zuerst die Verb. mit sechsatomigen Ringen u. dann die mit fünfatomigen Ringen betrachtet.

Diese beiden Gruppen werden nach der Art der Heteroatome in Untergruppen eingeteilt u. in diesen die mono- u. dann die di- usw.-heteroatomigen Verb. besprochen; hierauf folgen die Verb. mit kondensierten Atomringen.

Die Derivate werden im Anschluß an die betr. K.W. betrachtet.

Die Additionsverb. (S. 494) werden den entspr. Derivaten ange-reiht, nur zwei große Gruppen derselben, die stickstoffhaltigen, bas. Alkaloide, sowie die stickstoffhaltigen Eiweißstoffe, deren Konstit. zum Teil noch nicht genau bekannt ist, werden gesondert betrachtet.

Eine scharfe Trennung aller heterozykl. Verb. von den isozykl. u. aliph. Verb. ist undurchführbar, da sich viele zwanglos in Anschluß an ihre aliph. u. zykl. Stammverb. betrachten lassen u. aus diesen sowohl gewonnen, als auch wieder in sie rückverwandelt werden können; es sind dies solche Verb. welche nur noch einzelne oder keine Ringatome mehr in doppelter Bindung enthalten u. daher zu den alizykl. Verb. gehören.

Von diesen Verb. wurden bereits bei den aliph. Verb. besprochen die Anhydride vieler Alkohole, Säuren u. deren Derivate, nämlich

Manche Salze z. B. Bleimalonat,	$\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} \text{Pb}$,	Lactone, z. B. Butyrolacton	$\text{O} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CO}\text{CH}_2 \end{matrix}$,
Alkylenoxyde, z. B. Aethylenoxyd,	$\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{O}$,	Anhydride mehr- bas. Säuren, z. B.	$\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{matrix} \text{O}$,
Imine, z. B. Tri- methylenimin,	$\text{HN} \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH}_2$,	Polyamine, z. B. Tetramethylen-diamin,	$\text{HN} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix} \text{NH}$
Imide, z. B. Succinimid,	$\text{HN} \begin{matrix} \text{CO}\text{CH}_2 \\ \text{CO}\text{CH}_2 \end{matrix}$,	Ureide, z. B. Alloxan,	$\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}\text{CO} \\ \text{NH}\text{CO} \end{matrix} \text{CO}$
Betaine, z. B.	$\begin{matrix} \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CO}\text{O} \end{matrix}$,	Harnsäure,	$\begin{matrix} \text{HN}\text{CO}\text{C}\text{NH} \\ \text{OC}\text{NH}\text{C}\text{NH} \end{matrix} \text{CO}$

Bei den isozykl. Verb. wurden ebenfalls viele betrachtet, z. B.

Phthal- imid, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{NH}$,	Äthylen- brenzkatechin, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{O}\text{CH}_2 \\ \text{O}\text{CH}_2 \end{matrix}$,	Chinon- diimin, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{matrix}$
Cum- arin, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{O}\text{CO} \\ \text{CH}\text{CH} \end{matrix}$,	Sacch- arin, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{CO} \end{matrix} \text{NH}$,	Diphen- ylenoxyd, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_4$

Heterozykl. Kohlenwasserstoffe.

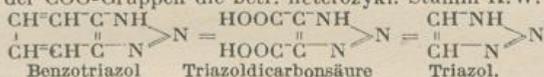
Während sich alle isozykl. Verb. als Derivate des Benzols u. seiner Homologen betrachten lassen, sind heterozykl. Verb. Derivate versch. K.W., nämlich des Cyclohexatriens (Benzols) C_6H_6 , des Cyclohexadiens C_6H_8 u. des Cyclopentadiens, C_5H_8 (s. S. 549).

Indem in den heterozykl. K.W. die H-Atome durch Alkyle ersetzt werden, leiten sich von ihnen die entspr. homologen Reihen ab.

Wie die einfachen isozykl. Verb. bilden auch die einfachen heterozykl. Verb. verkettete oder kondens. Verb., jedoch selten miteinander, sondern namentlich mit Benzolverb.

Bei der Oxydation entstehen aus den Homologen, analog wie aus den entspr. Benzol-K.W., je nach der Anzahl der aliph. Seitenketten, die entspr. Carbonsäuren, z. B. aus Methylpyridin, $C_5H_4(CH_3)N$ oder Äthylpyridin, $C_5H_4(CH_2CH_3)N$, die Pyridinmonocarbonsäure, $C_5H_4(COOH)N$, aus Dimethylpyridin, $C_5H_3(CH_3)_2N$ oder Diäthylpyridin, $C_5H_3(CH_2CH_3)_2N$, die Pyridindicarbonsäuren, $C_5H_3(COOH)_2N$, usw. (S. 503).

Bei kond. Verb. wird der Benzolring leichter oxydiert wie der Heteroring u. es entstehen heterozykl. Dicarbonsäuren; aus diesen werden durch Abspaltung der COO-Gruppen die betr. heterozykl. Stamm-K.W. erhalten:



Durch Lös. von Doppelbindungen können hydroheterozykl. Verb. u. dementspr. auch Ringalkohole u. Ringketone entstehen (S. 549).

Manche heterozykl. Stamm-K.W. sind nur in ihren Derivaten (Alkylverb., kondens. Verb. mit Benzol usw.) bekannt, z. B. Pyran, C_5H_6O , Penthiophen, C_5H_6S , die Triazine, $C_3H_3N_3$, usw.

Azozykl. K.W. sind als sek. oder tert. Amine Basen u. verbinden sich daher mit Säuren, bzw. Alkylhaliden, durch direkte Addition zu den Ammoniumsalzen entspr. Verb., z. B. $C_5H_5N \cdot HCl$ Pyridiniumchlorid.

Mit Zunahme der N-Atome im Ring nimmt der bas. Charakter ab.

Darst.: Dieselbe erfolgt fast nur aus entspr. aliph. Verb. oder isozykl. Verb. mit aliph. Seitenketten wie S. 579 besprochen.

Vork. S. 577 u. 589, *Eigensch., Isomerien* s. S. 584 u. S. 588, Amino- u. Diazoderivate s. S. 611, Hydroverb. s. S. 604, Säurederivate s. unten

Heterozykl. Kohlenwasserstoffe mit Halogenatomen oder mit anorg. Säureradikalen als Substituenten.

Halogen-, Sulfonsäure-, Nitroderivate bilden sich bei direkter Einw. von Halogenen, H_2SO_4 , HNO_3 auf heterozykl. Verb. meist nicht so glatt, wie auf isozykl. Verb., da erstere oft gegen Halogene u. Säuren beständiger sind, bzw. durch Säuren Spaltung oder (bei Pyrrolen u. Furanen) Verharzung eintritt; diese Derivate finden daher nur selten Anw. zu Synthesen.

In den Halogenderivaten sind ferner die Halogenatome ebenso schwer austauschbar, wie in isozykl. Verb.

Nitro- u. Sulfonsäureverb. des Pyrons u. Penthiophans sind unbekannt; aliph. Seitenketten verhalten sich gegen Halogene usw. wie bei isozykl. Verb.

Die erwähnten Derivate lassen sich aber, wie die entspr. aliph. Derivate, indirekt erhalten (s. unten) u. ebenso die Derivate mit anderen Säureradikalen, z. B. Nitrosodiazol, $C_3H_3(NO)N_2$, Arsenosothiophen, $C_4H_3(AsO)S$, Thiophenarsinsäure, $(HO)_2^-\text{AsO}^-\text{C}_4H_3S$, (S. 593), Benzodiazolarsinsäure, $N_2H_3C_7^-\text{AsO}^-(OH)_2$ (S. 599).

In ihren kondens. Verb. zeigen Heteroringe das vorerwähnte Verhalten, während in etwa vorhandenen Benzolringen die H-Atome leicht durch Halogene, NO_2 , usw. substituierbar sind, u. diese Derivate daher, ebenso wie die entspr. isozykl. Verb. zu Synth. Anw. finden.

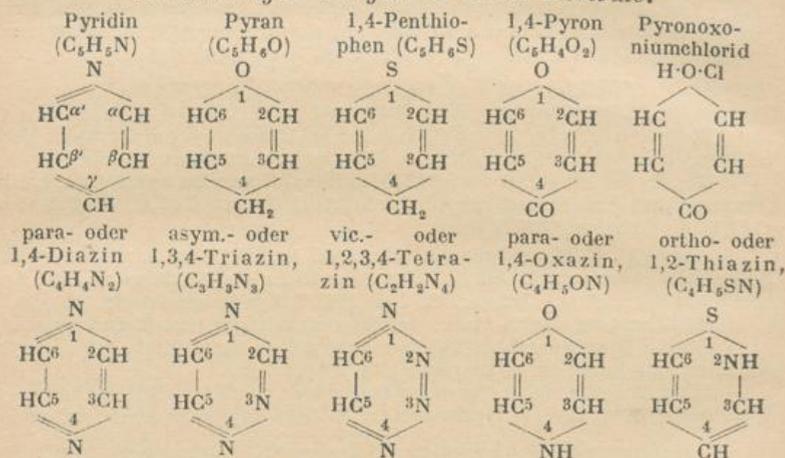
Halogenderivate entstehen meist durch direkte Einw. der Halogene; die Halogenatome sind oft, wie bei zykl. Derivaten, schwer austauschbar. Tetraiodopyrrol, C_4J_4NH , aus in Alkalilauge gelöstem Pyrrol durch Jod gefällt, ist ein gelbes geruchloses Pulver, das als Jodol med. Anw. findet.

Sulfonsäurederivate entstehen nur zum Teil durch direkte Einw. von konz. H_2SO_4 , z. B. Pyridinsulfonsäure, $C_5H_4(SO_3H)N$, Thiophendisulfonsäure, $C_4H_2(SO_3H)_2S$, Diazolsulfonsäure, $C_3H_2(SO_3H)N_2H$.

Manche wurden indirekt erhalten, z. B. Tetrazolsulfonsäure, $C(SO_3H)N_4H$ durch Oxydation von Tetrazolmercaptan, CN_4HSH .

Nitroderivate entstehen vereinzelt u. meist nicht leicht durch direkte Einw. von konz. HNO_3 , z. B. Nitropyridin, $C_5H_4(NO_2)N$, Dinitrothiophen, $C_4H_2(NO_2)_2S$, Nitrodiazol, $C_3H_3(NO_2)N_2$; andere werden indirekt erhalten, z. B. Nitropyrrrol, $C_4H_4(NO_2)N$ aus Pyrrol mit Äthylnitrat.

Heterozykl. Kohlenwasserstoffe mit sechsatomigen Ringen u. deren Derivate.



Benennung als Azine, Diazine, Oxazine usw. s. S. 576.

Eigensch. Pyridin u. seine Homologen sind widerlich riech. flüss. Basen; Pyran ist als Ringketon (Pyron) u. in dessen Derivaten bekannt, Penthiophen nur in seinen Alkylderivaten u. mit Benzol kondensiert; diese Derivate sind neutrale Krist.; Polyazine, bilden (außer flüss. o-Diazin) Krist., von denen die der Tetrazine rot oder gelb sind; fast alle riechen narkotisch oder pyridinartig; sie sind zum Teil nur in ihren Derivaten bekannt. S. ferner S. 583.

Isomerien wurden S. 575 betrachtet; Ringisomerien (Heteroisomerien) bezeichnet man am eindeutigsten, indem man die Ringatome numeriert (s. die Figuren oben); Ortsisomerien werden ebenfalls mit Zahlen bezeichnet (s. die Figuren oben), aber verwirrend werden oft griech. Buchstaben nur zur Bezeichnung der noch vorhandenen C-Atome des Rings angewendet, so daß der Bezeichnung $\alpha, \beta, \gamma, \alpha', \beta'$, die Zahlen 2, 3, 4, 5, 6 entsprechen (s. Fig. 1 u. 2).

Auch die Bezeichnung o-, m-, p-, sym- usw. (S. 497) findet sowohl für Ring- als auch für Ortsisomerien Anw.; n- u. μ -Isomerien S. 588.

Dementspr. heißt z. B. 2-Methyl-1,4-diazin auch o-Methyl-p-diazin (s. Fig. 6), 2,6-Dimethyl-1,4-Pyron auch α, α' -Dimethyl- γ -Pyron (s. Fig. 4), 2-Methyl-1,3,4-Triazin auch μ -Methyl-asym. Triazin (s. Fig. 7, μ s. S. 588).

Monosubstit. gibt beim Pyridin (s. Fig. 1, oben) schon drei Ortsisomere, je nach der Substit. am C-Atom 2, 3 oder 4 (bzw. am C-Atom α, β, γ).

Disubstit. gibt sechs Isomere (s. Figur 1), nämlich 2,6-($\alpha\alpha'$ -), 2,3-($\alpha\beta$ -), 2,4-($\alpha\gamma$ -), 2,5-($\alpha\beta'$ -), 3,4-($\beta\gamma$ -), 3,5-($\beta\beta'$ -), sind die Disubstituenten ungleich, so sind schon zehn Isomere möglich.

Durch Eintritt versch. Alkyle entstehen weitere Isomerien, z. B. sind isomer die Verb. $C_5H_4(C_2H_5)N$ u. $C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)N$ u. $C_6H_2(CH_3)_3N$.

Piperidin, $C_5H_{10}NH$ oder $H_2C < \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} > NH$, Hexahydropyridin, Pentylenimin, Darst. s. Pyridin, Synthese S. 579, a, eine Stammverb. der Koka- u. Solanumalkaloide (S. 609), wird aus dem Alkaloide Piperin abgespalten, riecht pfefferartig, siedet bei 106° (s. S. 605).

Propylpiperidin, $C_5H_9(C_3H_7)NH$ (Darst. S. 529), entsteht auch durch nasz. H aus Allylpyridin, $C_5H_9(C_3H_5)N$, läßt sich in eine links- u. eine rechtsdrehende Modif. spalten; letztere ist das Alkaloide Coniin des Schierlings.

Eucaïn B, $C_5H_6(CH_3)_3 \cdot (O-OC-C_6H_5)NH \cdot HCl$, Trimethylbenzoxypiperidinum hydrochloricum, ist lösl. in Wg., schwerl. in W., bei 268° schm.; die verd. Lös. wird durch $HgCl_2$ nicht gefällt (Unterschied von Cocain).

Euphthalmin, $C_5H_6(CH_3)_3 \cdot (O-OC-CH-OH-C_6H_5)N(CH_3) \cdot HCl$, das Hydrochlorid des Phenylglykolsäureesters des n-Methyl-trimethyloxy-piperidins (n- S. 588), schmilzt bei 183° , findet med. Anw.

Alkaloide mit kondensierten Hydropyridinpyrrolkernen sind die Koka- u. Solanumbasen, mit Hydropyridinkernen sind das Coniin (s. oben), Piperin, Trigonellin, die Arekanuß- u. Granatrindenbasen.

2. Pyran, Penthiofen und deren Derivate.

Pyran, C_5H_6O , Pentfuran (Struktur S. 584) u. dessen Derivate sind unbekannt, außer seinem Ringketon **Pyron**, $C_5H_4O_2$ u. dessen Derivate; Pyronstruktur haben auch die aliph. Lactone u. Glutarsäureanhydride (S. 422).

Pyrone, $C_5H_4O_2$. 1,2-Pyron, Cumalin, ist neutral, siedet bei 209° , riecht nach Waldmeister, entsteht durch Erhitzen von Cumalinsäure (s. unten). 1,4- oder γ -Pyron, Pyrokoman, ist neutral, geruchlos, schmilzt bei 32° , entsteht durch Erhitzen von Chelidonsäure (s. unten).

Mit NH_3 erwärmt tauschen sie u. ihre Derivate den Ringsauerstoff gegen die NH -Gruppe aus u. bilden so Pyridinketone (Pyridone, S. 585); z. B. $O < \begin{matrix} CH^CH \\ CH^CH \end{matrix} > CO + NH_3 = H_2O + HN < \begin{matrix} CH^CH \\ CH^CH \end{matrix} > CO$, 1,4-Pyridon.

1,4-Pyron u. Alkylpyrone addieren, trotz ihrer neutralen Reaktion, Säuren u. bilden so Salze, in denen der Ringsauerstoff vierwertig auftritt (s. Fig. 5, S. 584), also Oxoniumsalze sind u. Pyrilium- oder Pyronoxoniumsalze heißen.

Thiopyrone, C_5H_4OS , enthalten statt der CO-Gruppe eine CS-Gruppe, entstehen aus Pyronen durch Dest. mit P_2S_5 , sind gelbe Krist. u. bilden Thioxoniumsalze (Sulfoniumsalze, S. 400, 2).

Phenylpyron, $C_5H_3(C_6H_5)O_2$, bildet die Derivate Podophyllotoxin, $C_{15}H_{14}O_6$, u. Podophyllinsäure, $C_{15}H_{17}O_7$, beide im Harz Podophyllin.

Pyronphenole, $C_5H_3(OH)O_2$, Oxypyron, fälschlich Pyromekonsäuren genannt, aus Mekonsäuren darstellbar (s. unten), bilden Krist.; ein Methyl-oxypyron findet sich in den Nadelhölzern u. im Malz.

Pyronalkohole, $C_5H_3(CH_2OH)O_2$, u. Aldehyde sind unbekannt, hingegen **Pyroncarbonsäuren**, $C_5H_3(COOH)O_2$, z. B. Komansäure, aus Chelidonsäure (s. unten) entstehend u. Cumalinsäure, beide aus Äpfelsäure abspaltbar.

Chelidonsäure, $C_5H_2(COOH)_2O_2$, im Schöllkraut, bei 220° schm., gibt erhitzt Komansäure u. dann γ -Pyron; Mekonsäure, $C_5H(OH)(COOH)_2O_2$, an Morphin gebunden im Opium enthalten, gibt mit W. erhitzt Komansäure, $C_5H_2(OH)(COOH)O_2$, u. diese gibt erhitzt $C_5H_3(OH)O_2$ (β -Oxypyron).

Penthiofen, C_5H_4S (d. h. Thiophen mit 5 C-Atomen, Struktur S. 584) ist nur in einigen Derivaten, z. B. als Methylpenthiofen, bekannt, welche sich wie Thiophenverb. verhalten, ferner kondensiert mit Benzol. Der Penthiofenring bildet sich schwerer u. zerfällt leichter wie der Thiophenring.

3. Polyazine u. deren Derivate.

Diazine, $C_4H_4N_2$ (Struktur S. 584, Darst. S. 580) gibt es drei Isomere. o-Diazin (1,2-Diazin, Pyridazin, Oiazin), siedet bei 208° , riecht pyridinartig, ist neutral, bildet aber mit anorg. Säuren leichtl. Salze.

m-Diazin (1,3-Diazin, Pyrimidin, Miazin), neutral, schm. bei 22°. p-Diazin (1,4-Diazin, Pyrazin, Aldin, Piazin), schmilzt bei 55°. riecht heliotropartig, ist basisch; Alkyl-p-Diazine finden sich im Fuselöl, entstehen durch Einw. von NH_3 auf Glykose; Diazine usw. geben mit nasz. H Di-, Tetra-, Hexadiazine usw. (s. unten).

Hexahydro-p-diazin, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$ (Struktur S. 478, Darst. S. 604), Diäthylen-diamin, Piperazin, aus Äthylenbromid mit Äthyldiamin erhalten, bildet wasserlösl., bas. Krist., bei 104° schm., welche viel Harnsäure lösen u. nebst dem weinsauren Dimethylpiperazin (Lycetol) als Gichtmittel dienen.

Spermin, sich als Böttchersche oder Schreinersche Krist., aus eingetrockneten Sperma abscheidend, ist anscheinend Piperazinphosphat.

2,6-Dioxy-m-diazin $\text{HC} \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{CH} \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH}$ oder $\text{HC} \begin{array}{l} \text{N}^{\text{C}}(\text{OH}) \\ \text{CH} \cdot \text{C}(\text{OH}) \end{array} \text{N}$, auch als Acrylsäureureid (Uracil) betrachtet (S. 438), schmilzt bei 335°.

Methyluracil, $\text{C}_4\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{O}_2\text{N}_2$, Thymin u. Iminouracil, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}(\text{NH})_2$, Cytosin, bilden bas. Krist. u. sind Bausteine der Nucleinsäuren.

Die Ureide Barbitur- u. Dialursäure, Uramil u. Alloxan, lassen sich auch als Derivate des 2,6-Dioxy-p-Diazins betrachten (S. 437).

Nucleinsäuren, Nucleotide, bilden gebunden an Eiweiß die Phosphornucleoproteide (die Eiweißstoffe der Zellkerne); ihre Mol. enthält eine Phosphorsäureverb., bestehend aus Pentosen u. einer oder mehreren Purinbasen (Adenin, Guanin, Uracil), bzw. Pyrimidinbasen (Thymin u. Cytosin, s. oben).

Sie entstehen durch gelinde Hydrolyse (Enzyme, Säuren, Alkalilauge) aus den Phosphornucleoproteiden, wobei zuerst Nucleinsäuren, die mehrere Basen enthalten (Tetranucleotide), z. B. Thymo-, Hefe-, Triticonucleinsäure, abgespalten werden, die dann weiter in nur eine Base enthaltende Mononucleotide zerfallen u. nach diesen Basen als Adenyl- (Adenosin-), Guanyl- (Guanosin-), Uracil- (Uridin-), Cytosil- (Cytidin-) u. Thyminsäure unterschieden werden; so entsteht z. B. aus der Thymonucleinsäure ($\text{C}_{43}\text{H}_{57}\text{O}_{30}\text{N}_{15}$) PO_4 die Thyminsäure ($\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_{26}\text{N}_6$) PO_4 .

Durch Einw. best. Enzyme (s. Nucleasen) werden Mononucleotide weitergespalten u. zwar zuerst in phosphorsäurefreie Zuckerverb. (also Glykoside), die Nucleoside, welche als Adenosin, Guanosin (Vernin), Inosin usw. unterschieden werden, u. dann in die entspr. Purin- u. Pyrimidinbasen.

Nucleinsäuren sind weiße, amorphe Pulver, lösl. in Alkalilauge oder heißem W. die Biuret- u. Millonsche Reaktion gebend (S. 280); sie fällen Eiweiß aus sauren Lös. Nucleinsaures Natrium u. Silber (Sophol), nucleinsaures Eisen (Ferratogen u. Triferrin), nuclein-arsenigsäures Eisen (Nucleogen), Thyminsäure (Soluro), nucleins. Wismut als Parabismut finden med. Anw.

Triazine, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$ (Struktur S. 584, Darst. S. 508) sind drei möglich.

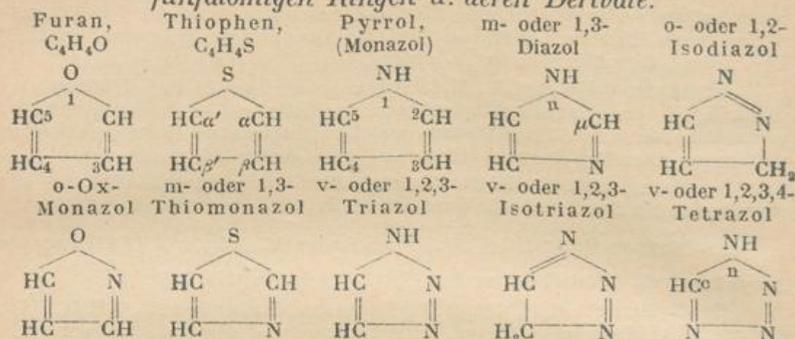
Sym. oder 1,3,5-Triazin (Kyanidin), asym. oder 1,2,4-Triazin u. v- oder 1,2,3-Triazin, von denen aber nur Derivate bekannt sind, z. B. Triphenyltriazin, $\text{C}_9(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}_3$ (Kyaphenin); Aminotriazin-sulfonsaures Natrium (Glucin) ist hundertmal süßer wie Zucker.

Tricyanwasserstoff, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$ (S. 470) u. die Cyanurverb. (S. 475) haben Triazinstruktur.

Tetrazine, $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4$ (Struktur S. 584, Darst. S. 508) sind drei Isomere möglich; vom o- oder 1,2,3,4-Tetrazin sind nur Derivate bekannt, asym. oder 1,3,4,5-Tetrazin ist nebst seinen Derivaten noch unbekannt, sym. oder 1,2,4,5-Tetrazin bildet purpurrote Krist.

Aryl- u. Alkylderivate des v-Dihydotetrazins heißen Osotetrazine; sie sind neutrale, rote Krist. u. entstehen durch Oxydation aus Osazonen (Dihydrazonen, S. 456, daher ihr Name); sie gehen mit Säuren in entspr. Triazole (Osotriazole, S. 594) über.

*Heterozykl. Kohlenwasserstoffe mit
fünfatomigen Ringen u. deren Derivate.*

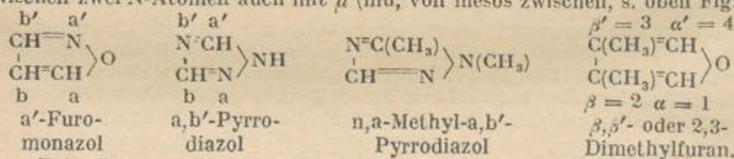


Benennung. Die N-Atome enthaltenden Verb. heißen Monazole, Diazole usw. (S. 576), die N-Atome enthaltenden Thiophene heißen Thiomonazole, Thiodiazole usw., die N-Atome enthaltenden Furane heißen Furomonazole, Furodiazole usw. oder Oxmonazole, Oxidiazole usw. u. dementspr. auch die Pyrrole selbst Pyromonazole, Pyrrodiazole usw.

Furan, Thiophen u. Pyrrol enthalten die Tetrolgruppe C_4H_4 , welche mit "O", "S" oder "NH" einen Ring bildet; dementspr. können sie Oxytetrol, Thiotetrol, Iminotetrol genannt werden.

Isomerien. Ring- oder Heteroisomerien bezeichnet man, wie bei sechsgliedrigen Heteroringen mit Zahlen (s. oben Fig. 1 u. 3) oder mit o-, m-, p-, sym.- usw. (S. 584); Ringisomere treten bei Diazolen zwei auf (1,2 u. 1,3), bei Triazolen vier (1,2,3 u. 1,2,5 u. 1,3,4), bei Tetrazolen zwei (1,2,3,4 u. 1,2,3,5), wozu noch die bis jetzt unbekanntenen Isazole kommen (Fig. 5 u. 9), welche durch Verschiebung der beiden Doppelbindungen entstehen könnten.

Ortsisomerien bezeichnet man, wie bei sechsgliedrigen Heteroringen, durch Zahlen oder griech. Buchstaben (s. unten Fig. 4); manchmal wird Substitution am N-Atom durch n-, am C-Atom durch c- bezeichnet (z. B. bei Triazol- u. Tetrazolderivaten, s. oben Fig. 10), Substit. an einem C-Atom, zwischen zwei N-Atomen auch mit μ (μ ü, von mesos zwischen, s. oben Fig. 4).



Beim Furan u. Thiophen sind zwei isomere Monoderivate möglich (ein 2- oder α u. ein 3- oder β - Derivat, beim Pyrrol bereits drei, z. B. vom Methylpyrrol, C₄H₄(CH₃)N, das 1- oder n-, das 2- oder α -, das 3- oder β -Derivat.

Biderivate sind beim Furan u. Thiophen je drei, beim Pyrrol bereits fünf Isomeren möglich u. bei versch. Substit. noch mehr.

Seitenkettenisomerien entsprechen denen der zykl. Verb. (s. S. 503).

N-Derivate des Pyrrols, Furans u. Thiophens, die entstehen, wenn in ihnen $\text{CH}=\text{C}$ Gruppen durch $\text{N}=\text{C}$ Atome substituiert werden, benennt man auch als Pyrazole, Furazole, Thiazole (s. oben) u. die so entstehenden Ringisomeren bezeichnet man (analog der Bezeichnung der Ortsisomeren mit $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$, s. oben Fig. 4) mit den lat. Buchstaben a, a', b, b' (s. oben Fig. 1 u. 2) oder analog mit Zahlen (s. oben Fig. 3).

Eigensch. Furan, Thiophen sind neutral. Pyrrol ist schwachbasisch; sie zeigen in ihren Eigensch. u. Darst. unter sich u. unter ihren Derivaten große Ähnlichkeit. Sie sind flüss., riechen nach Benzol, bzw. Chloroform, sind kaum lösl. in W., leichtl. in Wg. oder Ä. Siehe ferner S. 583.

Mit der Zunahme der $\text{N}=\text{C}$ Atome nehmen Azole immer mehr den Charakter

von Säuren an. Pyrrol u. Thiophen, sowie deren Derivate färben sich mit Isatin + H₂SO₄ blauviolett; Pyrroldämpfe färben mit HCl benetztes Fichtenholz rot (pyrrhos feuerrot), Furoidämpfe grün, anorg. Säuren verwandeln Pyrrol in ein amorphes, braunes Pulver (Pyrrolrot), Furan in ein amorphes, weißes Pulver (S. 583), u. ebenso verhalten sich die entspr. Derivate.

Oxydiert geben sie Carbonsäuren, z. B. C₄H(CH₃)₂(C₂H₅)NH die Pyrroltricarbonsäure, C₄H(COOH)₃NH, bzw. Fumar- od. Maleinsäure oder deren Derivate.

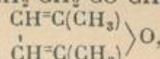
Polyazole bilden schwachbas. Krist., bei Tetrazolen auch von Säurecharakter, gegen Oxydation meist beständig (S. 582).

Nasz. H führt in heterohydrozykl. Verb. über, von denen sich Ringalkohole u. Ringketone ableiten (z. B. Pyrrolidole u. Pyrrolidone).

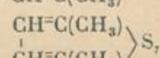
Auch prim. Alkohole u. deren Aldehyde, sowie Carbonsäuren sind bekannt (s. Furan), ferner Phenole (z. B. Oxyazole, nicht zu verwechseln mit Oxazolen S. 576), wobei, wie bei den Oxyazinen, oft nicht zu entscheiden ist, ob Phenol- oder Ketonstruktur vorliegt (Tautomerie S. 332).

Darst. Dieselbe wurde bereits S. 580 besprochen. Wichtig sind nachfolgende gemeinsame Darst. für Pyrrol, Furan, Thiophen oder deren Derivate,

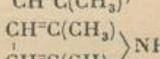
1. Aliph. γ -Diketone, z. B. Acetylaceton, CH₃-CO-CH₂-CH₂-CO-CH₃, geben durch H₂O-Abspaltung Dimethylfuran,



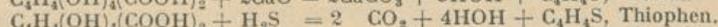
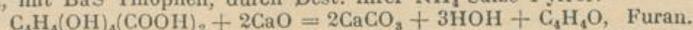
(z. B. durch Dest. mit Acetylchlorid)



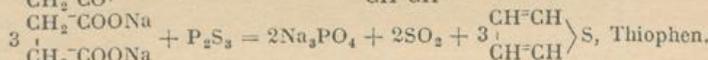
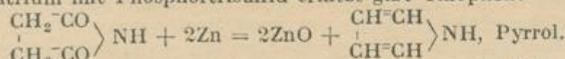
durch Dest. mit P₂S₅ Dimethylthiophen,



2. Aliph. Schleim- oder isomere Zuckersäure geben durch Dest. mit CaO Furan, mit BaS Thiophen, durch Dest. ihrer NH₄-Salze Pyrrol:



3. Bernstein säureimid mit Zinkstaub gegläht gibt Pyrrol, bernstein-saures Natrium mit Phosphortrisulfid erhitzt gibt Thiophen:



4. Homologe entstehen aus den entspr. Halogenderivaten mit Halogenalkylen u. Natrium (S. 583) oder aus heterozykl. K.W. mit Halogenalkylen u. AlCl₃ (S. 504₂).

1. Monazol (Pyrrol) und dessen Derivate.

Indem im Pyrrol die H-Atome an einem C-Atom oder am N-Atom durch Alkyle vertreten werden, erhält man die isomeren Homologen des Pyrrols, z. B. Homopyrrol, C₄H₅(CH₃)NH, u. Methylpyrrol, C₄H₄N(CH₃), welche sich neben Pyrrol im Tieröle finden u. samt diesem Pyrrolbasen heißen. Am N-Atom substit. Pyrrole (n-Pyrrole) lagern erhitzt das H-Atom am benachbarten C-Atom um, geben also α -Pyrrole, z. B. C₆H₄⁼N(CH₃) = C₆H₃(CH₃)⁼NH.

Pyrrol, C₄H₅N, oder C₄H₄⁼NH (S. 508) Monazol, im Steinkohlenteer u. Knochenleeröle (S. 354), entsteht bei der trocknen Dest. der Eiweißstoffe.

Es bildet einen Bestandteil der Eiweißmol. u. ist die Stammsubstanz des Chlorophylls, der Gallen- u. Blutfarbstoffe, sowie versch. Alkaloide (s. S. 606).

Es läßt sich durch zahlreiche Synthesen aus aliph. u. alizykl. Verb. erhalten (s. oben u. S. 586) u. siedet bei 131°; Pyrrolkalium gibt mit Chloroform Chlorpyridin: C₄H₄NK + CHCl₃ = C₅H₄NCl + KCl + HCl; Eigensch. S. 588.

Hydropyrrole, Nasz. H führt das schwachbas. Pyrrol über in Dihydropyrrol C₄H₇N, Pyrrolin, bei 91° sied., u. dann in Tetrahydropyrrol, C₄H₉N, Pyrrolidin, bei 86° sied.; letzteres entsteht auch durch Abspaltung

von NH_3 aus dem Putrescin (S. 478), u. findet sich neben Methylpyrrolidin in den Tabak- u. Mohrrübenblättern u. im Pfeffer; alle Hydropyrrole u. deren Derivate haben die stark bas. Eigensch. der sekund. aliph. Amine.

Pyrrolcarbonsäuren, $\text{C}_4\text{H}_7(\text{COOH})\text{NH}$, durch Oxydation der entspr. Alkylpyrrole darstellbar (S. 583), geben mit nasz. H die Pyrrolin- u. Pyrrolidincarbonsäuren; α -Pyrrolidincarbonsäure $\text{C}_4\text{H}_7(\text{COOH})\text{NH}$, Prolin, u. Oxyprolin sind Spaltlinge der Eiweißstoffe.

Alkaloide mit Pyrrolkernen sind Hygrin, Cuskygrin, Cytisin usw. (S. 606).

2. Methyläthylpyrrole u. deren Derivate.

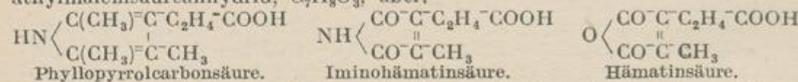
Hämopyrrol, $\text{C}_4\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}$, Dimethyläthylpyrrol u. isomeres Kryptopyrrol, beide flüssig, u.

Phyllopyrrol, $\text{C}_4(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}$, Trimethyläthylpyrrol, Krist., alle mit Kotgeruch, entstehen nebst anderen Alkylpyrrolen durch Reduktion aus Hämato- u. Phylloporphyrin, bzw. aus Ätioporphyrin, den Abbauprodukten des Chlorophylls u. der Blutfarbstoffe. Verhalten bei der Oxydation s. S. 589,

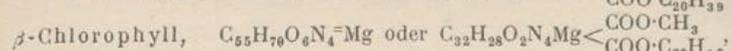
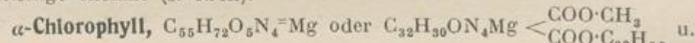
Hämopyrrolcarbonsäure, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, Phonopyrrolcarbonsäure (phonos vergossenes Blut), eine Dimethylpyrrolpropionsäure (s. unten), u. isomere Isohämopyrrolcarbonsäure, ferner

Phyllopyrrolcarbonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, eine Trimethylpyrrolpropionsäure (s. unten), sind farblose, krist. Zwischenprodukte der Reduktion der Blutfarbstoffe, letztere Säure auch der Gallen- u. Harnfarbstoffe.

Iminohämaminsäure, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$, Biliverdinsäure, bei 114° schm., ein Diketoderivat des Pyrrolins (s. unten) u. Hämaminsäure, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$ (s. unten), bei 97° schm., sind Oxydationsprodukte der Blut- u. Gallenfarbstoffe, bzw. des Hämats, der Hämato- u. Phyllopyrrolcarbonsäuren; erstere geht durch COO-Abspaltung in Methyläthylmaleinimid $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, letztere in Methyläthylmaleinsäureanhydrid, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$, über.



Ätioporphyrin, $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_4$, entsteht aus Phylloporphyrin, dem Abbauprodukt des Chlorophylls (s. unten), u. aus Hämatorporphyrin, dem Abbauprodukt der Blutfarbstoffe (S. 591), ist also die gemeinsame Stammverb. des Chlorophylls u. der Blutfarbstoffe u. bildet ein braunes, kristallin. Pulver; durch Reduktion ist es spaltbar in 2 Mol. Hämopyrrol u. 2 Mol. Phyllopyrrol, woraus folgt, daß es vier durch C-Atome verkettete Pyrrolringe enthält (s. oben).



bilden gemengt das Chlorophyll (Blattgrün) der grünen Pflanzenteile, begleitet vom gelben Xanthophyll u. Caroten (S. 558), u. finden sich auch in grünen tierischen Teilen, z. B. in der Froshhaut.

Beide Chlorophylle sind neutrale, dunkle, amorphe, weiche Massen, grün lösl. in Wg., Ä., fetten Ölen, u. haben ein charakt. Absorptionsspektrum.

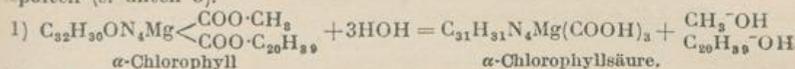
Eisenverb. finden als Chlorosan (Chlorophyllan) med. Anw.

Bei längerer Einw. von Wg. auf grüne Pflanzenteile erhält man krist. Chlorophyll, welches entsteht, indem durch Wirkung des Enzyms Chlorophyllase die Phetylgruppe $\text{C}_{20}\text{H}_{39}$ durch die Äthylgruppe des Wg. ersetzt wird.

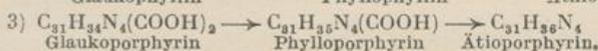
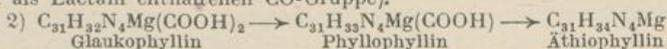
Beide Chlorophylle sind Ester der α - u. β -Chlorophyllsäure u. enthalten das Mg an ein N-Atom gebunden; das Magnesium der Chlorophyllmol. dürfte bei den synth. Vorgängen in den Pflanzenzellen eine ähnliche Rolle spielen, wie bei der Grignardschen Synthese (S. 349).

Durch Basen werden sie verseift (s. unten 1) unter Abspaltung von Methylalkohol, CH_3OH , u. Phytolalkohol, $\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{OH}$ (S. 488); bei längerer

Einw. von Basen geben die Chlorophyllsäuren (auch Chlorophylline genannt) nacheinander ihre COO-Gruppen ab u. es entstehen die ebenfalls gefärbten Phylline (s. unten 2), aus denen Säuren die Mg-freien Porphyrine abspalten (s. unten 3).



(Die dritte COO-Gruppe der Chlorophyllsäure entsteht aus einer im Chlorophyll als Lactam enthaltenen CO-Gruppe).



Phylloporphyrin gibt oxydiert die Pyrrolderivate Hämatinsäure u. Methyläthylmaleimid (S. 590), reduziert ein Gemenge von Alkylpyrrolen (S. 590), durch COO-Abspaltung gibt es Ätioporphyrin, welches vier Pyrrolringe enthält (S. 590).

Blutfarbstoffe. Die Farbe des normalen Bluts bewirken die Blutfarbstoffe Hämoglobin u. dessen Verb. mit 1 Mol. O, das Oxyhämoglobin, welche lockere Verb. des Eiweißstoffes Globin (S. 616) mit etwa 4 Proz. des roten Farbstoffes Haemochromogen sind (s. unten).

Dieser Farbstoff wird bei Luftzutritt rasch zu Hämatin oxydiert, so daß man bei der gew. Darst. dieses, u. bei Anw. von HCl zu seiner Abspaltung aus den Hämoglobinen, die HCl-Verb. des Hämatins, das Hämin erhält, welche wie Hämochromogen ein Fe-Atom gebunden an Stickstoffatome enthalten; die Blutfarbstoffe u. ihre gefärbten Spalt- u. Abbauprodukte haben charakt. Absorptionsspektren (Blutnachweis, s. auch Benzidin u. Hämin).

Hämochromogen u. dessen Abkömmlinge lassen sich wie die Chlorophyllsäuren zu versch. Pyrrolderivaten abbauen (s. unten) u. schließlich auch zu Ätioporphyrin, $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_4$, enthalten also wie Chlorophyll vier Pyrrolringe.

Chemisch nahe stehen den Blutfarbstoffen die Farbstoffe der Galle u. des Harns (s. unten) u. die der Vogeleierschalen, das blaue Oocyanin, das rötliche Oorhodin, das grüne Oochlorin u. das gelbe Ooxanthin.

Haemochromogen, $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_5\text{N}_4\text{Fe}$, ist das Spaltprodukt der Haemoglobine durch Alkalilauge bei O-Abschluß (s. oben); es enthält ein Ferroatom u. bildet dunkelrote Krist., lösl. in verd. Basen u. Säuren, in saurer Lös. leicht Fe abspaltend u. in Hämatoporphyrin übergehend (s. oben).

Hämatin, $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4\text{Fe}\text{-OH}$ oder $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{N}_4\text{Fe}$, entsteht durch Oxydation des Hämochromogens an der Luft: $2\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_5\text{N}_4\text{Fe} + 2\text{O} = 2\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$; es enthält zwei COO-Gruppen sowie ein Ferroatom mit einer HO-Gruppe u. bildet ein blauschwarzes, mikrokristallin. Pulver, lösl. in verd. Basen u. angesäuertem Wg., reduziert Hämochromogen bildend; oxydiert liefert es zwei Mol. Iminohämatinsäure, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$, u. zwei Mol. Hämatinsäure, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$, enthält also vier Pyrrolringe (S. 590).

Hämin, $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4\text{Fe}\text{-Cl}$, Hämatinchlorid, entsteht aus Blutfarbstoff, bzw. aus Hämin, durch HCl unter best. Bedingungen; reduziert gibt es Mesohämin, $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_4\text{Fe}\text{-Cl}$ u. dann Mesoporphyrin, $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_4$; es dient zum Nachweis kleinster Blutmengen:

Man zieht die betr. Gegenstände mit wenig W. aus, läßt den Auszug auf dem Objektglas verdunsten u. erwärmt mit einer Spur Kochsalz u. Eisessig; nach dem Erkalten sieht man unter dem Mikroskope charakt., trikline, im durchfallenden Lichte rotbraune Krist. von Hämin (Teichmannsche Krist.).

Hämatoporphyrin, $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{N}_4$, das eisenfreie Produkt des Hämochromogens u. Hämatins bei Einw. von H_2SO_5 , entsteht auch aus Hämin durch $\text{HBr} + \text{Eisessig}$: $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4\text{Fe}\text{-Cl} + 3\text{HBr} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{N}_4 + \text{HCl} + \text{FeBr}_3$; es ist eine Dioxydicarbonsäure, bildet violette Krist., lösl. in Wg., verd. Basen u. Säuren; es gibt reduziert Hämo porphyrin, $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_4$, bei

energischer Reduktion ein Gemenge von bas. Alkylpyrrolen, sowie Isohämo-, Hämo- u. Phyllo-pyrrolcarbonsäure (S. 590); oxydiert gibt es Hämatinsäure u. Iminohämatinsäure, also ebenfalls Pyrrolderivate, auch läßt es sich (analog dem Phylloporphyrin, aber nur indirekt) in Ätioporphyrin, $C_{31}H_{36}N_4$, überführen, enthält also vier Pyrrolringe (S. 590).

Harn- oder Uroporphyrin, $C_{40}H_{36}O_6N_4$, sowie Kot- oder Koproporphyrin, $C_{36}H_{30}O_6N_4$, sind ebenfalls Pyrrolderivate.

Gallenfarbstoffe sind Bilirubin, $C_{33}H_{36}O_6N_4$, u. Biliverdin, $C_{33}H_{36}O_6N_4$, das auch durch Oxydation von Bilirubin entsteht.

Sie bilden gelbbraune Krist., sind schwache Säuren, unl. in W., lösl. in Wg. oder Alkalilauge u. haben kein Absorptionsspektrum; nasz. H verwandelt beide über Mesobilirubin, $C_{33}H_{40}O_6N_4$, in den Leukoharnfarbstoff Urobilinogen, $C_{33}H_{44}O_6N_4$, energisch reduziert geben sie Bilirubinsäure, $C_{17}H_{24}O_3N_2$ u. dann Alkylpyrrole, oxydiert geben sie Hämatinsäuren; Gallenfarbstoffe sind also Pyrrolderivate wie die Blutfarbstoffe.

In den Gallensteinen kommen angeblich ferner noch die wenig gekannten Farbstoffe Bilifuscin, -prasin, -humin, -cyanin vor.

Alle Gallenfarbstoffe geben die Gmelinsche Reaktion: Schichtet man die zu prüfende Flüss. auf etwas salpetrige Säure, so entsteht an der Trennungsschicht gelbrote (Choletelin), darüber rote, violette, blaue (Bilicyanin) u. zu oberst grüne Färbung (Biliverdin).

Harn- u. Kotfarbstoffe, stehen den Gallenfarbstoffen chem. nahe.

Urochrom, amorph. braun u. Uroerythrin, amorph, rosa, die Rotfärbung der Harnsedimente bedingend, sind wenig bekannte Harnfarbstoffe.

Urobilin, $C_{33}H_{40}O_7N_4$ (Hydrobilirubin, Sterkolin), der Farbstoff des Kotes u. der Kuhmilch ist amorph, braun, es entsteht aus dem farblosen Urobilinogen des Harns bei Luftzutritt, wodurch dieser gelber wird, u. findet sich in größerer Menge im Harn u. in Geweben bei Gelbsucht; im Kot der Säuglinge u. Kranker kommt auch Bilirubin vor; es löst sich fluoreszierend u. hat ein charakt. Absorptionsspektrum.

Urobilinogen, $C_{33}H_{44}O_6N_4$ (Hemibilirubin, Mesobilirubinogen), der Leukofarbstoff des Harns, entsteht auch durch nasz. H aus Bilirubin u. Biliverdin (s. oben), bildet farblose Prismen; seine Lös. färbt sich mit in HCl gelöstem p-Dimethylaminobenzaldehyd rot (Ehrlichs Reagens zum Nachweis im Harn).

3. Furan und dessen Derivate.

Furan, C_4H_4O , Furfuran (Struktur S. 588, Darst. S. 589, Eigensch. S. 588) findet sich im Holzteer u. entsteht bei der Dest. von Zucker mit CaO; es ist eine neutrale, im W. unl., bei 32° sied., eigentümlich riechende Flüss., mit HCl befeuchtete Fichtenspäne grün färbend.

Alkylfurane, z. B. Methylfuran, $C_4H_9(CH_3)O$, haben die gleichen Eigensch. u. werden aus γ -Diketonen erhalten (S. 589, 1).

Furanalkohol, $C_4H_9(CH_2OH)O$, in den Röstprodukten des Kaffees, aus Furanaldehyd darstellbar (s. Aldehyd S. 519, 3), siedet bei 171°.

Furanaldehyd, $C_4H_9(CHO)O$, Furof, Furfurof, Fukusol, ein sekund. Spaltling der Eiweißstoffe, findet sich im Bier, Branntwein, Fuselöl, äth. Nelkenöl u. entsteht durch Dest. von Kleie (Furfur), Sectangen, Pentosen, Pentosanen, Glykosiden usw., mit verd. H_2SO_4 (Nachweis von Pentosen); z. B. (Pentose) $C_5H_{10}O_5 = 3H_2O + C_4H_9O_2$ (Furof).

Er riecht charakt. (Ursache des Geruchs von frischem Brot), siedet bei 162°, bräunt sich an der Luft u. wird mit Anilin + HCl rot; weitere Eigensch. s. S. 519. Anw. zur Erkennung von Margarine s. Sesamöl S. 447).

Oxymethylfurof, $C_4H_9(CHO)(CH_2OH)O$, Furofcarbinol, entsteht aus Hexosen durch Dest. mit verd. H_2SO_4 ; z. B. $C_6H_{12}O_6 = 3H_2O + C_4H_9O_3$; er gibt mit Resorcin + HCl erwärmt dunkelrote Fällung (Erk. von Kunsthonig, bei dessen Darst. aus Rohrzucker stets Furofcarbinol entsteht).

Tetrahydrofuran, C_4H_8O , bildet ein Dimethyldiketon, das Fulgid, $C_6H_{10}O_2$, welches das innere Anhydrid der unbek. Dimethylenbernsteinsäure

oder Fulgensäure, $\text{HOOC}\cdot\text{C}(\text{CH}_2)\cdot\text{C}(\text{CH}_2)\cdot\text{COOH}$, ist; Alkylfulgide sind farblose, Arylfulgide gefärbte, glänzende (fulgere) Krist.

Glukal, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$, ein Hydrofuranderivat, ist ein Reduktionsprodukt der Glukose, das mit H_2O Desoxyglukose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$, bildet (S. 458).

Brenzschleimsäure, $\text{C}_4\text{H}_3(\text{COOH})\text{O}$, Furancarbonsäure, durch Oxydation des Furoles, sowie bei der trocknen Dest. der Schleimsäure, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$, entstehend, bildet bei 134° schmelz. Kristalle.

Alkaloide mit einem durch CH_2 verketteten Furan- u. Diazolkern sind Pilocarpin, Pilocarpidin, Jaborin in den Jaborandiblättern (S. 406).

4. Thiophen und dessen Derivate.

Thiophen, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ (Struktur S. 588, Darst. S. 589, Eigensch. S. 588), nebst Methylthiophen (Thiotolen) u. Dimethylthiophen (Thioxen), im Ichthyolteer (S. 353), in geringer Menge im Steinkohlenteer (S. 504), daher im Rohbenzol u. daraus durch Ausschütteln mit konz. H_2SO_4 als Thiophensulfonsäure isolierbar (S. 584). Tetraphenylthiophen heißt Thionessal.

Es ist neutral, unl. in W., riecht benzolartig, siedet bei 84° .

Oxythiophene, $\text{C}_4\text{H}_3(\text{OH})\text{S}$, Thiophenphenole, sind nur als Alkyl-derivate bekannt. Aminothiophene, $\text{C}_4\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{S}$ usw., Thiophenine, sind diazotierbar (S. 569). Tetraphenylthiophen heißt Thionessal.

Thiophencarbonsäure, $\text{C}_4\text{H}_3(\text{COOH})\text{S}$, entsteht durch Oxydation des Thiophenalkohols, $\text{C}_4\text{H}_3(\text{CH}_2\text{-OH})\text{S}$ u. ist als α - u. β -Verb. bekannt, die Krist. bilden u. durch Oxydation der entspr. Alkylthiophene entstehen.

5. Polyazole u. deren Derivate.

Diazole, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2$, sind vier Isomere möglich, nämlich 1,2- u. 1,3-Diazol, sowie unbekanntes 1,2- u. 1,3-Isodiazol (s. Fig. 5, S. 588).

1,3-Diazol (Struktur S. 588, Darst. S. 580), Glyoxalin, m-Diazol, Imidazol, Pyrro-b-monozol, ist starkbas., fischartig riechend, bei 92° schm.

1,2-Diazol (Struktur S. 588, Darst. S. 580), Pyrazol, o-Diazol, Pyrro-a-monozol, ist schwachbas., bei 70° schm., pyridinartig riechend.

Histidin, $\text{C}_6\text{H}_7(\text{CH}_2\text{-CH-NH}_2\text{-COOH})\text{N}_2$, Glyoxalinaminopropionsäure, Imidazylalanin, ein Spaltling aller Eiweißstoffe, außer den Protaminen, bildet mit den Eiweißspaltlingen Arginin (S. 436) u. Lysin (S. 411) die Gruppe der Hexonbasen; es schmilzt bei 253° , geht bei der Fäulnis unter Austritt von CO_2 über in Imidazyläthylamin, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2)\text{N}_2$, über; dieses bildet einen Bestandteil des Mutterkorns (*Secale cornutum) u. findet med. Anw. als Histamin, gemengt mit Oxypenyläthylamin als Tenosin.

Alanylhistidin, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_4$, findet sich als Carnosin (Ignotin) im Muskelsaft u. Fleischextrakt; isomere Triphenylglyoxaline sind das giftige Lophin, u. das ungiftige Amarion (S. 410).

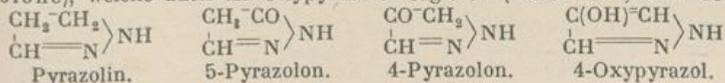
Alkaloide mit verkettetem Hydrofuranring u. Diazolring s. Furan.

Hydrodiazole entstehen durch Einw. von nasz. H auf Diazole.

Dihydro-1,3-diazole heißen Glyoxalidine; Methylglyoxalidin findet als Lysidin med. Anw.; Eigensch. der Hydrodiazole S. 604.

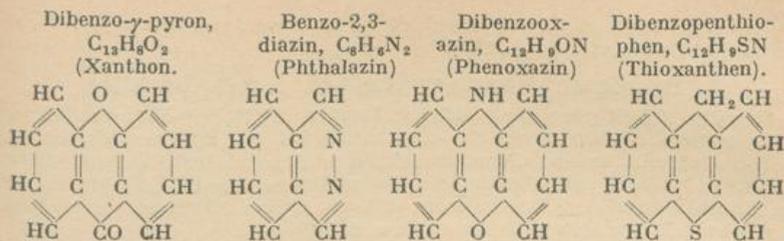
Tetrahydrodiazole sind die Stammverb. der Ureide u. Purine (S. 437).

Dihydro-1,2-diazole heißen Pyrazoline, Tetrahydro-1,2-diazole heißen Pyrazolidine; durch Ersatz von zwei H-Atomen in den Pyrazolinen durch ein O-Atom entstehen die beiden isomeren Pyrazolinketone (Pyrazolone), welche auch als Oxy-pyrazole reagieren (Tautomerie, s. S. 332).



Jodmethylphenylpyrazolon findet als Mydrol Anw. als Mydriatikum, Dinitrophenylmethylpyrazolon (Picrolonsäure) fällt viele Alkaloide; auch Pyrazolonazofarbstoffe, z. B. gelbes Tartrazin, finden Anw.

Phenyldimethylpyrazolon, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$, *Pyrazolonum phenyldimethylicum, Antipyrin, Analgesinum, Phenazon, wird aus Phenyldimethylpyrazolon mit Acetessigester u. nachfolgender Methylierung erhalten:



Zwei Antrachinonringe kondensiert mit einem Chinolinring enthält das Pyranthriden, kondensiert mit einem Diazinring die Indanthrenfarbstoffe, mit einem Dipyridylring die Flavanthrenfarbstoffe (S. 548 u. S. 585).

Außer den aus Benzolringen u. sechsgliedrigen Heteroringen gebildeten kondens. Verb. kennt man auch eine kleine Zahl solcher, die nur aus Heteroringen bestehen u. versch. Alkaloide bilden (s. Cinchona- u. Solanumalkaloide).

Wie Pyridin vom Benzol so kann Chinolin u. Isochinolin vom Naphthalin, Acridin vom Anthracen durch Ersatz einer =CH= Gruppe durch ein =N= Atom abgeleitet u. diese Derivate als tertiäre Amine betrachtet werden; dementspr. können sie wie diese durch Addition von Halogenalkylen den Alkylammoniumsalzen entspr. Verb. bilden, z. B. $C_9H_7=N(CH_3)(J)$, Methylchinoliniumjodid.

Analog leiten sich ab, durch Ersatz einer =CH= Gruppe durch ein =N= Atom vom Chinolin u. Isochinolin die vier isomeren Benzodiazine, $C_8H_6N_2$, vom Phenanthren, $C_{14}H_{10}$ (S. 542) das Naphthochinolin, $C_{12}H_8N$, vom Chrysen, $C_{18}H_{12}$ (S. 542) das Anthrachinolin, $C_{17}H_{11}N$, welche Verb. sich wie Chinolinbasen verhalten u. diesen entspr. Derivate bilden.

Vom Anthrachinolin leiten sich ab das Diketon Alizarinblau, u. dessen Hydroxylderivate Alizarin grün u. Alizarinindigo ab.

Die Vorworte Benzo- (Phen-), Naphtho-, Phenanthro- usw. bezeichnen das Vorkommen eines Benzol-, Naphthalin-, Phenanthrenringes usw. in der betr. kond. Verb., jedoch ist diese Benennung oft auch irreführend; z. B. enthält Naphthochinolin einen kond. Naphthalin-Pyridinring, Anthrachinolin einen kond. Anthracen-Pyridinring, Pyrrodiazol ist Triazol usw.

Isomerien. Entspr. dem gemischten Charakter als isozykl. u. heterozykl. Verb. treten beide Arten von Ortsisomerien auf u. werden entspr. bezeichnet; außer Substit. am Benzol- oder am Heteroring kann Substit. an beiden Ringen, sowie die relative Stellung der Substituenten zu den Heteroatomen, zu Isomerien führen; dementspr. gibt es für Chinolinmonoderivate, z. B. für $C_9H_6(CH_3)N$, schon sieben, für Chinolinderivate, z. B. für $C_9H_5(CH_3)_2N$, schon 21 Ortsisomere.

Am klarsten werden Ortsisomerien mit durchlaufender Numerierung aller Ringatome bezeichnet (S. 594, Figur 2) oder es werden bei Substit. am Benzolring Zahlen, am Heteroring griech. Buchstaben angewendet (S. 594, Figur 1).

Man benennt oft C-Atome des Benzolrings, an denen Substit. erfolgt, in Bezug auf ihre Stellung zum Heteroatom mit o-, m-, p-, a- (s oben Fig. 1), wobei a=ana die Substit. an dem C-Atom bezeichnet, das sich zum Heteroatom in Diagonalstellung befindet; beim Chinolin bezeichnet man Substit. am Benzolring auch mit Bz-, am Pyridinring mit Py-.

Ringisomerien kommen durch die versch. Stellung der Heteroatome zu den C-Atomen des Benzolrings zustande, z. B. ist im Chinolin das N-Atom den gemeinsamen C-Atomen beider Ringe benachbart, im Isochinolin aber von diesen durch ein C-Atom getrennt (s. unten Fig. 6); Ringisomerien werden, wie bei einringigen Heteroverb., mit Zahlen bezeichnet, verwirrend oft ebenfalls als ortho- usw. Isomerien (s. S. 584).

Eigensch. Dieselben sind die der entspr. cykl. u. heterozykl. Verb.; bei Oxydation wird meist der Benzolring leichter zerstört unter Bild. von Heterodicarbonsäuren. Nasz. H lagert sich meist zuerst am Heteroring an; die entstehenden heterohydrozyl. Verb. haben aliph. Eigensch. Vork. s. S. 577.

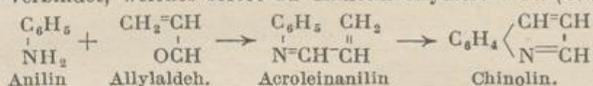
Darst. Diese erfolgt fast nur durch Kondens. von geeigneten zykl. Verb. mit aliph. Seitenkette (s. S. 580).

1. Benzoazin (Benzopyridin) und dessen Derivate.

Chinolin C_9H_7N (Struktur S. 594), **Lepidin** $C_{10}H_9N$ (γ -Methylchinolin), **Chinaldin** $C_{10}H_9N$ (α -Methylchinolin), **Cryptidin** $C_{11}H_{11}N$ (Dimethylchinolin) sind die wichtigsten sog. Chinolinbasen; sie bilden sich bei der Dest. vieler Alkaloide (s. diese) mit Alkalihydroxyden u. finden sich im Steinkohlen- u. im Knochenteeröl (S. 354); sie lassen sich aus diesem schwer rein darstellen u. werden daher synth. erhalten (s. unten u. S. 580).

Sie sind in W. schwerl., eigentümlich riechende, einbas. Flüss. u. bilden (analog dem Pyridin) Chinolin- u. Chinoliniumsalze (S. 585).

Chinolin, C_9H_7N , Benzoazin, Benzopyridin (Struktur S. 594, Synthesen S. 580), wird aus Knochen- u. Steinkohlenteer (Mittelöl) durch frakt. Dest. nur schwer rein erhalten u. daher meist dargestellt durch Erhitzen von Anilin mit Glycerin u. Schwefelsäure, bei Gegenwart von Nitrobenzol als Oxydationsmittel; hierbei entzieht die H_2SO_4 dem Glycerin H_2O u. es entsteht Acrolein (Allylaldehyd), das sich mit Anilin unter Austritt von H_2O zu Acroleinanilin verbindet, welches sofort zu Chinolin oxydiert wird (S. 580):



Nimmt man substit. Aniline, so erhält man die entspr., im Benzolring substit. Chinoline (Skraupsche Synthese).

Chinolin ist eine charakt. riechende Flüss., bei 236° sied., schwerl. in W., ein schwerlös. Bichromat $(C_9H_7N)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$ bildend; Chinolinwismuthodanat findet als Crurin med. Anw., Oxychinolinsulfonsäure als Chinaseptol.

Seine Konstit. ist durch die erwähnte Synthese festgestellt, ferner durch seine Oxydation, wobei es α - β -Pyridincarbonsäure (irreführend Chinolinsäure genannt), $C_5H_3(COOH)_2N$ gibt; da hierbei der Benzolring zerstört wird, so kann man durch Oxydation auch feststellen, ob sich Substituenten am Benzol- oder am Pyridinring befinden (Bz- u. Py-Isomerie, S. 595).

Isochinolin, C_9H_7N ; Stellung des N-Atoms = 2 oder = 3, s. S. 594, findet sich neben Chinolin im Knochen- u. Steinkohlenteer u. entsteht aus Benzylaminoacetaldehyd (s. S. 581) in bei 25° schm. Krist.

Seine Konstitution ist außer durch Synthese durch Oxydation festgestellt, indem sich dabei einerseits durch Zerstörung des Heteroringes Phthalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$, andererseits durch Zerstörung des Benzolringes β , γ -Pyridindicarbonsäure, $C_5H_3(COOH)_2N$, bilden kann (S. 583 u. 595).

Chinolincarbonsäuren, $C_9H_8(COOH)N$, usw. können die COOH-Gruppen im Benzolring (Bz) oder Pyridinring (Py) enthalten u. bilden Krist.

Cinchoninsäure, eine der sieben isomeren Bz-Chinolinmonocarbonsäuren, wird durch Oxydation von Cinchonin (S. 607), ihr gelbes Methoxylderivat Chininsäure, durch Oxydation von Chinin (S. 607) erhalten.

Phenylcinchoninsäure findet als Atophan u. Derivate desselben als Neumatophan, Aritin, Synthalin, Hexophan, med. Anw.

Acridinsäure, eine der 21 isomeren Bz-Chinolindicarbonsäuren, $C_9H_8(COOH)_2N$, entsteht durch Oxydation von Acridin; eine Phenylcinchonindicarbonsäure findet als Lytophan med. Anw.

Oxychinoline, $C_9H_8(OH)N$, Chinophenole, haben Basen- u. Phenolcharakter. α -Oxychinolin, Carbostyryl, schmilzt bei 199° , γ -Oxychinolin, Kynurin, bei 201° schm., entsteht aus der Oxychinolincarbonsäure Kynurensäure, $C_9H_8(OH)(COOH)N$, im Hundeharn vorkommend.

o -Oxychinolin findet als Salizylat (Aguttan) u. als Sulfat (Chinosol) med. Anw., Jodoxychinolinsulfonsäuren als Loretin u. Yatren, Jodchloroxychinolin als Vieform, oxychinolinsulfonsaures Quecksilber als Mercochinol, Äthoxyacetamidochinolin als Analgen.

Hydrochinoline, z. B. $C_9H_7N(H_4)$, Py-Tetrahydrochinolin, siedet bei 244° ; med. Anw. findet die Methoxyverb. als Thallin, dessen Jodderivat als Thallinum perjodatum, die Methyl-Äthylverb. als Kairolin.

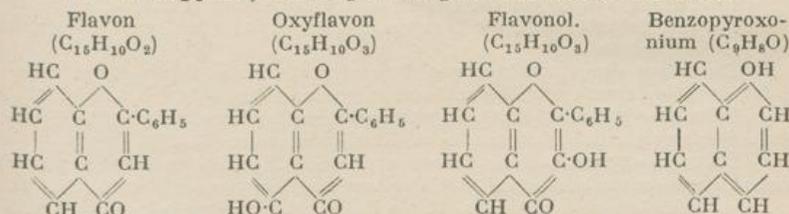
Alkaloide, mit Isochinolinkernen sind Berberin Papaverin Narkotin, Hydrastin, Hydrastinin, mit Chinolinkernen Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin, Strychnin, Brucin, Cephaelin.

Chinolinfarbstoffe. Durch Eintritt von Aminoaryl- oder Aminoalkylgruppen bildet Chinolin verschied. Farbstoffe, z. B. Chinolinrot, Chinolin-gelb (Chinophthalon), Chinolinblau, Flavanyl, die Cyanine u. Isocyanine;; letztere dienen zur Darst. farbenempfindlicher, photographischer Platten.

Acridin, $C_{13}H_9N$, Dibenzopyridin (Struktur S. 594, Darst. S. 581) ein N-substit. Anthracen, findet sich im Steinkohlenteer (im Rohanthracen), bildet Hautjucken erzeugende Nadeln, bei 110° schm.; die Lös. seiner Salze fluoreszieren grünblau. Es ist nebst seinen Homologen eine schwächere Base wie die Chinolin- u. Pyridinverb., bildet (analog dem Pyridin), Acridin- u. Acridiniumsalze, gibt oxydiert Chinolindicarbonsäure (Acridinsäure, s. oben) u. bildet ein dem Anthrachinon entspr. Keton, das Acridon.

Acridinfarbstoffe. Durch Eintritt von Amino- nebst Aryl- oder Alkylgruppen bildet Acridin Farbstoffe, z. B. Chrysanilingelb (Phosphin), Acridingelb; Salze derselben finden med. Anw. als Acridin-, Pan-, Proflavin, Flavacid, Rivanol, Trypflavin u. des letzteren Ag Verb. als Septacrol.

2. Benzopyron, Benzopenthiophen u. deren Derivate.



Benzo- α -pyron, $C_9H_6O_2$, ist das S. 535 besprochene Cumarin.

Benzo- γ -pyron, $C_9H_6O_2$, Chromon, Struktur S. 594, synth. erhalten, schmilzt bei 59° u. ist die Stammverb. der farbstoffbild. Flavone u. Xanthone.

2-Phenyl-benzo- γ -pyron, $C_{15}H_{10}O_2$ oder $C_9H_5(C_6H_5)_2O_2$, Flavon, schmilzt bei 97° , ist die Stammverb. vieler gelber, krist. Pflanzenfarben, die auch oft zum Färben dienen.

Sie sind HO-Derivate, bzw. HO- u. Alkylderivate, des hypothet. Oxyflavons, $C_{15}H_8(OH)_2$ oder des isom. Flavonols (bei 170° schm. gelbe Nadeln).

Oxyflavonderivate sind die gelben Pflanzenfarbstoffe Chrysin, $C_{15}H_8(OH)_2O_2$, in Pappelknospen, Apigenin, $C_{15}H_7(OH)_3O_2$, im Glykosid Apiin des Sellerie, Luteolin, $C_{15}H_6(OH)_4O_2$, im Wau (Reseda luteola) u. Fingerhutkraut. Kompliziertere Oxyflavone sind Gossypetin, $C_{16}H_{12}O_6$, in der Baumwollblüte, Catechin, $C_{15}H_{14}O_6$, im Catechu; ferner Santalin, $C_{15}H_{14}O_5$, im Santelholze; Brasilin, $C_{16}H_{14}O_5$, im Rotholz (Fernambukholz), ist in Basen karminrot lösl., indem es sich zu Brasilein, $C_{16}H_{12}O_5$, oxydiert.

Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6$, im Blauholz (Kampecheholz), in Basen violett-blau lösl., wobei es sich zu Hämatein, $C_{16}H_{12}O_6$, oxydiert; Formaldehyd-hämatein findet als Almatein med. Anw.

Flavonolderivate sind die Pflanzenfarbstoffe Galangin, $C_{15}H_7(OH)_3O_2$ (Alpinin) u. isomeres Kämpferid im Rhizoma Galangae, Fisetin, $C_{15}H_6(OH)_4O_2$, im Fiset- u. Quebrachoholz, Quercetin, $C_{15}H_5(OH)_5O_2$, im Glykosid Quercitrin (S. 467), Morin, $C_{15}H_5(OH)_5O_2$, im Gelbholz, Scoparin, $C_{15}H_7(OH)_3O_2$ (Genistein), im Ginster, Rhamnetin (Methylquercetin), $C_{16}H_{12}O_7$, im Glykosid Xanthorhamnin, Rhamnacin (Methylrhamnetin), $C_{17}H_{14}O_7$, u. Rhamnolutin, $C_{15}H_{10}O_6$, der Kreuzdornfrüchte.

Benzopyrilium, $C_9H_7(OH)$, Benzopyroxonium, Struktur s. oben, das

hypothetische Isomere des hypothet. Benzopyrans (S. 584) hat das O-Atom als vierwert. Heteroatom u. ist also eine Oxoniumverb. (S. 482).

Phenylbenzopyrilium, $C_{15}H_{12}O$ oder $C_9H_6(C_6H_5)(OH)$, ist die Stammverb. basischer, krist., als Glykoside im Pflanzenreich verbreiteter blauer, violetter u. roter Blüten- u. Beerenfarbstoffe, der Anthocyane (richtiger Anthokyane, da sie keine Cyanverb. sind) durch Hydrolyse in Glykose oder Rhamnose u. die eigentlichen Farbstoffe, die Anthocyanidine zerfallen, aber nicht frei, sondern nur als Oxoniumsalze erhalten werden.

Letztere lassen sich auf drei Stammverb. zurückführen, nämlich auf das scharlachrote Pelargonidin, $C_{15}H_8(OH)_4O$, mit einer HO-Gruppe im Phenyl, auf das karminrote Cyanidin, $C_{15}H_7(OH)_5O$, mit zwei HO-Gruppen im Phenyl, u. auf das blaurote Delphinidin, $C_{15}H_6(OH)_6O$, mit drei HO-Gruppen im Phenyl; durch Ersatz von OH -Gruppen durch O-CH_3 -Gruppen entstehen weitere Abstufungen der Farbstoffe.

Glykoside der Pelargonidine sind Callistephin in den Asterblüten, Salvianin in den Salbeiblüten, Pelargonin in den Pelargonien.

Glykoside der Cyanidine sind Cyanin in den Kornblumen u. Rosen, Mekocyanin in den Mohnblüten, Idaein in den Heidelbeeren, Asterin in den Atern, Keracyanin in den Kirschen, Prunicyanin in den Schlehen.

Glykoside der Delphinidine sind Delphinin im Rittersporn, Violanin im Stiefmütterchen, Önin im Rotwein, Myrtillin in Heidelbeeren u. schwarzen Malven, Malvin in der wilden Malve, Petunin in Petunienblüten.

Die Farbenabstufungen der Blüten usw. werden bedingt durch die versch. Reaktion des Zellsafts oder die Mengen des Farbstoffs oder deren Mischung mit gelben Farbstoffen.

Sie haben den Charakter von Beizenfarbstoffen u. ihnen chem. nahestehend sind die synth. erhaltenen blauen u. grünen Pyranolfarbstoffe.

Dibenzo- γ -pyran, $C_{12}H_{10}O$, Diphenylenmethylenoxyd, ist die hypothet. Stammverb. der Fluorescein- u. Rhodaminfarben (S. 475).

Dibenzo- γ -pyron, $C_{12}H_8O_2$ (Struktur S. 595), Xanthon, Diphenylenketonoxyd, entsteht durch H_2O -Abspaltung aus Phenylsalicylsäure (s. S. 581), schmilzt bei 174° , geht mit nasz. H als Keton über in den sek. Ringalkohol Xanthrydrol, $C_{12}H_{10}O_2$, das zur Fällung von Harnstoff dient (S. 435).

Oxyxanthere sind die gelben Farbstoffe Euxanthon, $C_{13}H_8(OH)_2O_2$, im Indischgelb, Gentisin (Gentiansäure, Gentianin), $C_{14}H_{10}O_5$, in der Enzianwurzel, Datisctin, $C_{15}H_{12}O_6$, in der Datsikawurzel, Rhamnochromin, $C_{18}H_{12}O_7$, u. Rhamnocitrin, $C_{18}H_{10}O_8$, in den Kreuzdornfrüchten.

Dibenzopenthiophen, $C_{13}H_{10}S$ (Struktur S. 595), Thioxanthen, Methylendiphenylensulfid, entsteht durch Einw. von 2HJ auf den Ringketon Thioxanthon (Benzophenonsulfid) $C_{13}H_8OS$, der es oxydiert wieder bildet u. der reduziert in den sek. Ringalkohol Thioxanthrydrol, $C_{13}H_{10}OS$, übergeht. Alle bilden farb- u. geruchlose Kristalle.

3. Benzopolyazine und deren Derivate.

Benzodiazine, $C_8H_6N_2$ (Struktur S. 595, Darst. S. 581), sind die Orthoverb. Phthalazin (N-Atome 2,3) u. Cinnolin (N-Atome 3,4), die Metaverb. Chinazolin u. die Paraverb. Chinoxalin, alle bas. Krit. bildend; Chloroxydiphenylchinazolin ist der Indikator Luteol, Phenylidihydrochinazolin, $C_8H_6(C_6H_5)N_2(H_2)$, gebunden an Tannin findet als Orexin med. Anw.

Dibenzo-p-diazin, $C_{12}H_8N_2$, Phenazin, Azophenylene, ist Acridin, in dem die mittlere CH -Gruppe durch ein N -Atom ersetzt wurde; es findet sich im Steinkohlenteer, bildet gelbe Nadeln, bei 171° schm.

Durch Eintritt von Amino-, Alkyl- oder Arylgruppen liefert es wichtige Farbstoffe, z. B. Induline (p-Phenylblau, Violanilin, Echtblau), Nigrosine, Safranine (z. B. Indoinblau, Mauvein, Indazinblau), Toluylenrot (Neutralrot), Magdala- der Naphthalinrot, Toluylenblau, Irisviolett, Janusgrün; rote Indonfarbstoffe (Rosindon, Aposafanon) haben Chinonstruktur. Auch Benzonaphthodiazine (Naphthinduline) finden Anw.

Safranine finden auch med. Anw. als Trypasafrol; Phenosofraninchlorid

u. ähnlich konstit. Pinakryptol finden Anw. in der Photographie; eine in deren Lös. getauchte, belichtete photogr. Platte kann hierauf bei Kerzenlicht statt bei rotem Licht entwickelt werden (S. 134).

Tribenzo-p-diazin, $C_{16}H_{10}N_2$, Naphthophenazin, enthält einen Benzo-p-diazinring mit einem Naphthalinring kondensiert, entsteht durch Einw. von Säuren auf Azofarbstoffe des Naphthylamins u. bildet gelbe Krist.

Durch Eintritt von Amino- oder HO-Gruppen nebst Aryl- oder Alkylgruppen) liefert es rote Farbstoffe, z. B. Eurhodine (Indulinscharlach), Rosindulin, Azocarmin, Phenylrosindulin, sowie Oxynaphthophenazine oder Eurhodole u. Aminonaphthophenazine oder Naphthinduline.

Dibenzo-p-oxazin, $C_{12}H_8ON$; Phenoxazin, Oxydiphenylamin, Struktur S. 595), entsteht aus Brenzkatechin mit Aminophenol, schmilzt bei 148°.

Derivate mit HO-Gruppen sind die roten Farbstoffe Resorufin u. Resazurin, mit Alkylamino- oder Alkylamino-Gruppen das Resorcin-, Galloxyanin-, Gallopin- u. Capriblau; Naphthobenzooxazine sind Meldola-, Nil-, Muscarin-, Naphtholblau.

Dibenzo-p-thiazin, $C_{12}H_8SN$, Phenthiazin, Thiodiphenylamin (Struktur analog dem Dibenzo-p-oxazin S. 595), entsteht aus Diphenylamin beim Erhitzen mit S in gelben Blättchen.

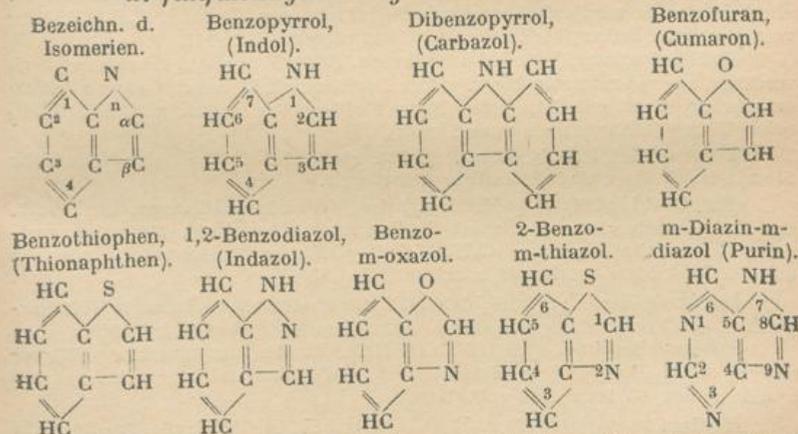
Derivate mit Arylamin- oder Alkylamino-Gruppen sind die Thioninfarbstoffe, z. B. Lauthsches Violett, Methylenblau u. -grün, Thiazinrot u. -braun, Thionin-, Brillant- u. Toluidinblau.

Methylenblau, $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$, enthält an beiden Benzolringen eine Gruppe $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ als Substit. u. findet nebst Methylenblausilber (Argochrom) med. Anw.; beide sind löslich in W. u. Wg.

Eine Lös. von Eosin u. Methylenblau in Methylalkohol (Jennersche Lös.) dient zum Färben der Blutzellen. Eine schwach alkalische Lös. von Methylenblau in Wg. (Löfflersche Lös.), oder von Methylenblau in Boraxlös. (Boraxmethylenblaulös.) dient zum Färben von Bakterien.

Dibenzo-p-thiazinderivate sind manche der ohne Beizen färbenden Schwefel- oder Sulfinfarbstoffe (s. unten Benzothiazol); dieselben entstehen durch Schmelzen von p-Amino- u. p-Nitrophenolen, Indophenolen, Sägespänen usw. mit Schwefel oder Alkalisulfiden, z. B. Kryogen-, Katigen-, Immedial-, Vidal-, Schwefelschwarz, Immedialblau.

Heterozykl. Kohlenwasserstoffe mit kondens. sechs- u. fünfatomigen Ringen u. deren Derivate.



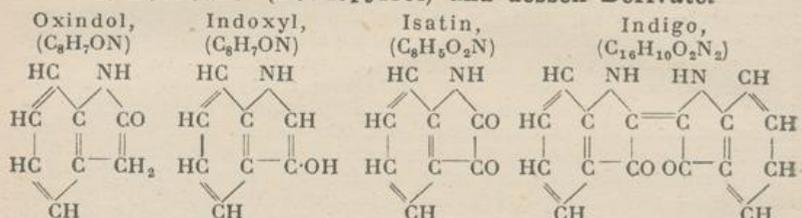
Außerdem kennt man kond. Verb. des Heterorings mit mehreren Benzolringen, bzw. mit Naphthalinringen usw. z. B. Naphthatriazol, $C_{10}H_7N_3$, dann Verb. mit Chinolin-Benzopyrrolringen (die Chinolinindole oder Chindoline), sowie nur aus Heteroringen bestehende Verb., z. B. Thiophten, $C_6H_4S_2$, mit zwei Thiophenringen, u. solche aus einem sechs- u. fünfgliedrigen Heteroring, z. B. Tropin (S. 609) u. Purin (S. 599, Figur 10).

Dibenzopyrrol, -furan u. -thiophen (s. Figur 3) kann man auch als zwei Benzolringe betrachten, die einerseits durch ein Ring-C-Atom, andererseits durch "NH" oder "O" oder "S" verkettet sind, u. sie dementspr. als Diphenylimid, -oxyd, -sulfid, benennen.

Ihre Eigensch. sind die der vorhandenen Ringsysteme, ihre Darst. erfolgt analog derjenigen von kondens. Verb. mit sechsgliedrigen Ringen (s. S. 580 u. S. 596).

Isomeren entsprechen denen heterozykl. kond. Verb. mit sechs Ringatomen u. werden wie diese bezeichnet u. zwar Ringisomeren nur mit Zahlen (s. oben Figur 2), Ortsisomeren mit Zahlen u. griech. Buchstaben (s. oben Figur 1), jedoch ist bei Purinderivaten u. Derivaten mit "S" oder "O" Ringatomen oder mit diesen nebst N-Ringatomen die oft von der gebräuchlichen abweichende Zahlenanordnung verwirrend (S. 559; Fig. 8 u. 9).

1. Benzoazol (Benzopyrrol) und dessen Derivate.



Indol, C_8H_7N , Benzopyrrol (Struktur S. 599), findet sich im äth. Jasmin- u. Orangeblütenöl, im Steinkohlenteer, u. bildet sich beim Schmelzen von Alkalihydroxyden mit Eiweißstoffen, sowie bei deren Fäulnis u. beim Kochen der Rübenzuckermelasse (aus deren Eiweiß) mit Basen. Aus Kot ist es, nebst den in diesen vorhandenen Skatol u. Phenolen, durch Dest. mit W. abscheidbar; es wird erhalten durch Reduktion von Oxindol, C_8H_7ON , oder von isomerem Indoxyl oder von o-Nitrozimtsäure (S. 581).

Es bildet schwachbas., bei 52° schmelz. Blättchen, riecht fäkalartig, stark verdünnt aber jasminartig (Anw. in der Parfümerie), ist durch Ozon zu Indigo oxydierbar, färbt mit HCl befeuchtete Fichtenspäne rot u. gibt mit HNO_2 rote Fällung (Unterschiede vom Skatol).

Dihydroindol, C_8H_9N , Darst. S. 604, siedet bei 217° , ist der eigentliche Stamm-K.W. des Oxindols, Isatins u. Indoxyls.

Skatol, $C_8H_9(CH_3)N$, β -Methylindol, in einigen Pflanzen, im Zibeth, im Kot (dessen charakt. Geruch bedingend, skatos Kot), als skatoxyldschwefelsaures Kalium, $C_8H_9N(O \cdot SO \cdot OK)$, im Menschenharn, entsteht bei den Bildungen des Indols u. schmilzt bei 95° .

Indolessigsäure, $C_8H_9(CH_2 \cdot COOH)N$, Skatolcarbonsäure, ein Fäulnisprodukt des Eiweißes, kommt zuweilen im Harn vor, schmilzt bei 165° .

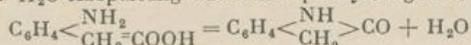
Indolpropionsäure, $C_8H_9(CH_2 \cdot COOH)N$, ist die Stammverb. des Thyroxins, $C_{11}H_{10}J_3O_3N$, dem Hormon der Schilddrüse, bildet in Säuren unl. braune Krist., 65 Proz. Jod enthaltend.

Indolaminopropionsäure, $C_8H_9 \cdot (CH_2 \cdot CH \cdot NH_2 \cdot COOH)N$; diel-Modif. heißt Tryptophan u. entsteht als Spaltprodukt vieler Eiweißstoffe bei Trypsinverdauung oder Einw. konz. HCl; schm. bei 289° ; sie gibt oxydiert violette Farbstoffe u. heißt daher auch Proteinchromogen (S. 541).

Tryptophanderivate sind der Harnfarbstoff Urochrom (S. 592)

u. die Melanine; letztere sind amorphe braune oder schwarze Farbstoffe (Eiweißabkömmlinge), lösl. in Alkalilauge, welche die Ursache der Färbung der Haut der Neger sind u. sich auch in den Haaren, der Choroidea, gewissen Geschwülsten, pathologisch im Harn u. Blut finden.

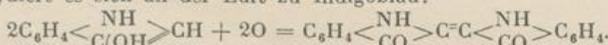
Oxindol, C_8H_7ON , ein Keton (Struktur oben), entsteht durch nasz. H aus Isatin oder H_2O -Abspaltung aus Aminophenyllessigsäure:



Es bildet bei 120° schmelz. Nadeln, geht durch weitere Reduktion in Indol, C_8H_7N über u. oxydiert sich an d. Luft zu Dioxindol, $C_8H_6(OH)ON$, Oxyoxindol, welches ein sekund. Ringketonalkohol ist.

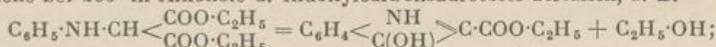
Indoxyl, C_8H_7ON , ist ein Phenol (Struktur S. 600), isomer dem Oxindol, findet sich als indoxylschwefelsaures Kalium (Harnindican), $C_8H_6(O^-SO_2^-OK)N$, im Harn, namentlich der Pflanzenfresser; oxydiert man Harn (vorsichtig, da sonst Isatin entsteht), so geht das Indoxyl der Indoxylschwefelsäure in Indigoblau über, welches sich in Chloroform blau löst.

Es entsteht aus Phenylglykokoll (s. unten), sowie aus Indicanbonsre. (S. 602), u. bildet gelbe Krist., lösl. in W., Wg., bei 85° schmelz., in saurer Lös. beständig, mit Wasserdämpfen nicht (wie Skatol u. Indol) flüchtig; in alkal. Lös. oxydiert es sich an der Luft zu Indigoblau:



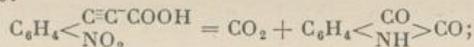
Indoxylcarbonsäure, $C_8H_7O_3N$, oder $C_8H_6(COOH)ON$, Indoxylsäure.

Darst. 1. Brommalonsäureester geben mit Anilin Anilidomalonsäureester, welche bei 260° in Alkohole u. Indoxylcarbonsäureester zerfallen, z. B.

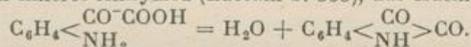


Eigensch. Farblose Prismen (Indophor des Handels), bei 123° schm., erhitzt in Indoxyl + CO_2 zerfallend; ihre alkal. Lös. sowie die ihrer Ester scheiden mit Luft geschüttelt (aus dem entstehenden Indoxyl) Indigoblau ab.

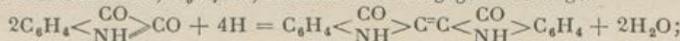
Isatin, $C_8H_5O_2N$, Dioxindol, ein Diketon (Struktur S. 600), durch Oxydation von Oxindol, Indoxyl oder Indigo mit HNO_3 entstehend, bildet gelbrote Prismen; es entsteht aus o-Nitrophenylpropionsäure (S. 535) durch Kochen mit Alkalilauge:



auch o-Aminobenzoylameisensäure (Isatinsäure) geht beim Erwärmen der wäss. Lös. in ihr inneres Anhydrid (Lactam S. 333), das Isatin, über:



Durch Reduktion geht Isatin in saurer Lös. über in Dioxindol, $C_8H_7O_2N$, u. dann in Oxindol, C_8H_7ON , in alkal. Lös. hingegen in Indigo:



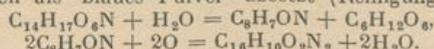
es findet also bei der Indigosynthese aus Indolverb. eine Verkettung zweier Isatin-, bzw. Oxindolreste \bar{C}_8H_5ON statt.

Indigoblau, $C_{14}H_{10}O_2N_2$. Indigo, Indigotin. (Strukturformel S. 600).

Vork. u. Bild. Nicht fertig, sondern im Glykosid Indican; es ist der Hauptteil des Handelsindigos u. kann auch in kleiner Menge aus Harn erhalten werden (s. Indoxyl). Dibromindigo entsteht aus dem Sekret der Purpurschnecke durch Oxydation an der Luft (Purpur des Altertums).

Darst. aus Pflanzen. Durch Selbstgärung der gemahlenen u. mit W. übergossenen Indigopflanzen (Indigoferaarten), im Mittelalter auch in Europa aus dem Waid (Isatis tinctoria) u. Färberknöterich (Polygonum tinctorium); diese Pflanzen enthalten, namentlich in den Blättern, das farblose Glykosid Indican, $C_{14}H_{12}O_2N_2$, sowie das Enzym Indimulsin (Indoxylase), welches, wie auch Enzyme vieler Schimmelpilze, Indican bei Gegenwart von W. in

Glykose u. Indoxyl spaltet, das sich in der alkal. Lös. an der Luft zu Indigo oxydiert, der sich als blaues Pulver absetzt (Reinigung s. Indigoweiß):



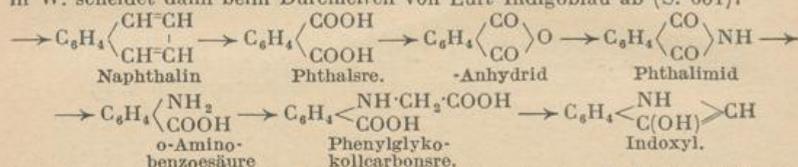
Darst. durch Synthese. Nachfolgende Methoden 1, 2, 3 sind zur Massendarst. zu teuer, während die Methoden 4, 5, 6, bei denen genügend u. billig zu beschaffendes Anilin, Toluol oder Naphthalin als Ausgangsstoff dient, die Darst. des Indigos aus Pflanzen verdrängen u. ein chem. reines Produkt liefern.

1. Aus *o*-Nitrophenylpropionsäure durch Erhitzen der alkal. Lös. mit Reduktionsmitteln (Erste Synthese, Adolf Baeyer 1880, s. Isatin, S. 601).

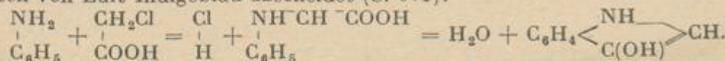
2. Aus *o*-Dinitrodiphenyldiacetylen, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C \equiv C \equiv C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (aus *o*-Nitrophenylpropionsäure über Nitrophenylacetylen erhalten) durch Reduktion: $C_{18}H_9O_4N_2 + 6H = C_{16}H_{10}O_2N_2 + 2H_2O$.

3. Aus Indol durch Oxydation mit Ozon (S. 600), aus Isatin durch Reduktion (S. 601) aus Indoxylcarbonsäure u. deren Estern durch Oxydation in alkal. Lös. (S. 601).

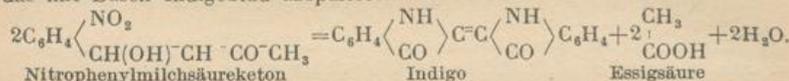
4. Aus Naphthalin (Heumanns Synth.); dieses wird zu *o*-Phthalsäure oxydiert, welche erhitzt in ihr Anhydrid übergeht; NH_3 führt letzteres in Phthalimid über, welches oxydiert *o*-Aminobenzoesäure (Anthranilsäure) bildet; diese gibt mit Monochloressigsäure die Phenylglykokollcarbonsäure, welche beim Schmelzen mit Alkalihydroxyd Indoxyl liefert; die Lös. der alkal. Schmelze in W. scheidet dann beim Durchleiten von Luft Indigoblau ab (S. 601):



5. Aus Anilin; dieses wird mit Monochloressigsäure in Anilinoessigsäure (Phenylglykoll) übergeführt, welches beim Schmelzen mit NaOH (oder besser mit Natriumamid, NH_2Na , das niedriger schmilzt u. weniger Phenylglykokoll zerstört) Indoxynatrium gibt, worauf die Lös. der alkal. Schmelze beim Durchleiten von Luft Indigoblau abscheidet (S. 601):



6. Aus Toluol; dieses wird in Nitrotoluol, $C_6H_4(NO_2)(CH_3)$, u. letzteres durch vorsichtige Oxydation in Nitrobenzaldehyd, $C_6H_4(NO_2)(CHO)$, übergeführt, welches mit Aceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, Nitrophenylmilchsäureketon bildet, das mit Basen Indigoblau abspaltet:



Eigensch. Dunkelblaues, rötlich schimmerndes Pulver, bei 300° in Prismen sublimierend, unl. in W., Wg., Ä., verd. Säuren u. Basen, lösl. in Chloroform, Anilin, Terpentinöl, Benzol. Mit Alkalihydroxyd geschmolzen gibt Indigo, je nach der Temp., Indoxyl, Salicylsäure, Anthranilsäure, Anilin; oxydiert gibt er Isatin, reduziert Indigoweiß, bei trockner Dest. Anilin. Zum Färben muß Indigo gelöst werden, was durch Überführung in Indigoweiß (s. unten), seltener durch Lösen in H_2SO_4 geschieht, wobei

Indigosulfonsäuren, $C_{16}H_9(SO_3H)O_2N$ u. $C_{16}H_8(SO_3H)_2O_2N$, entstehen, deren Na-Salze als Indigokarmin u. lösl. Indigoblau Anw. finden u. ohne Beizen färben (Sächsischblaufärberei, s. S. 603).

Indirubin, $C_{16}H_{10}O_2N_2$, Indigorot, Indigopurpurin, isomer dem Indigoblau, bildet braunrote Nadeln, findet sich im Pflanzenindigo.

Es entsteht neben Indigoblau beim Zersetzen der Indoxylschwefelsäure im Harn durch HCl als Urorubin, sowie durch direkte Kondensation von Isatin mit Indoxyl: $C_8H_5O_2N + C_6H_7ON = C_{14}H_{10}O_2N_2 + H_2O$.

Indigoweiß, $C_{16}H_{12}O_2N_2$ oder $C_{16}H_{10}(OH)_2N_2$, entsteht wenn man Indigo mit Alkalilauge oder Kalkmilch u. Reduktionsmitteln (Ferrosulfat, Zinkstaub, jetzt meist Hydrosulfiten) bei Luftabschluß stehen läßt, wobei sich das entstehende Indigoweiß als Phenol in den Basen löst.

Wird die Lös. (Indigoküpe der Färber) bei Luftabschluß mit HCl versetzt, so fällt Indigoweiß als weißes, krist. Pulver, lösl. in Wg., Ä., Basen, das sich an der Luft zu Indigoblau oxydiert (Darst. reinen Indigoblau).

Das Färben der Gewebe erfolgt, indem man sie in die Indigoküpe taucht u. dann der Luft aussetzt (sog. Verhängen), wodurch das Indigoweiß zu Indigoblau oxydiert wird, welches sich im Gewebe absetzt (S. 541).

Kolloides Indigo u. koll. Indoxylcarbonsäure finden Anw. zum Blaudruck.

Indigoderivate. Durch Ersatz der H-Atome des Indigos durch Halogene entstehen noch beständigere blauviolette Küpenfarbstoffe (Indigoide), z. B. Tetrachlorindigo oder Brillantindigo, Tetrabromindigo oder Cibablau.

Werden im Indigo beide NH -Gruppen durch zwei S^- -Atome ersetzt, so entsteht Thioindigo, $C_{16}H_8O_2S_2$, ein blauroter Küpenfarbstoff, der nebst seinen Derivaten Thioindigoscharlach, Cibaviolett Anw. findet u. ebenso Indigogelb, $C_{23}H_{14}O_2N_2$ (Cibagelb), durch Ersatz der zwei H-Atome in beiden NH -Gruppen des Indigos $\text{CH}(C_6H_5)$, sowie Thionyl- u. Sulfoxylindigo, durch Ersatz einer NH -Gruppe durch SO^- , bzw. SO_2^- entstehend.

Dibenzopyrrol, Carbazol, Diphenylenimid, $C_{12}H_9N$ (S. 599), im Steinkohlenteer u. rohen Anthracen, entsteht beim Leiten von Diphenylamin-dämpfen durch glühende Röhren, schmilzt bei 238° , ist schwachbasisch.

2. Benzofuran, Benzothiophen und deren Derivate.

Benzofuran, C_8H_6O (Struktur S. 599, Darst. S. 581), Cumaron, entsteht auch aus Cumarin, $C_9H_8O_2$, durch CO-Abspaltung, findet sich nebst seinen Homologen im Steinkohlenteer, u. ist eine indifferente, dicke, bei 170° sied. Flüss., die mit anorg. Säuren sich zu harzartigen Massen polymerisiert, die als Kunstharze (Cumaronharze) Anw. finden.

Dibenzofuran, $C_{12}H_8O$, Diphenylenoxyd (Struktur analog dem Dibenzopyrrol S. 599), im Steinkohlenteer u. Stuppfett (S. 277), entsteht durch Dest. von Phenol mit PbO , schmilzt bei 81° .

Bergapten, $C_{12}H_8O_4$, u. isomeres Xanthotoxin haben Cumaron-Pyrrol-Struktur (S. 584 u. 599), finden sich in versch. äth. Ölen, z. B. im Bergamott- u. Rautenöl u. bilden geruchlose Krist.

Benzothiophen, C_8H_6S , Thionaphthen (Struktur S. 599), bei 31° schmelz., ist die Stammsubstanz des Thioindigos (s. oben) findet sich im Steinkohlenteer u. daher auch im Rohnaphthalin (S. 541).

Dibenzothiophen, $C_{12}H_8S$, Diphenylensulfid, bei 97° schm., findet sich im Steinkohlenteer u. daher auch im Rohphenanthren (S. 546).

3. Benzopolyazole und deren Derivate.

Benzodiazole, $C_7H_8N_2$ (Struktur S. 599, Darst. S. 581), sind Benzo-1,2-diazol, (Indazol, Benzopyrazol, $\text{NH}:\text{N}=1:2$), schwachbas., bei 146° schm., nur in Derivaten bekanntes Isobenzo-2,1-diazol, Isindazol ($\text{NH}:\text{N}=1:2$), sowie Benzo-1,3-diazol, Benzimidazol, Phenylformamidin das bei 167° schmilzt u. Säure u. Basencharakter hat.

Benzoxazole, C_7H_7ON . Benzo-m-oxazol, Benzofurazol, Methyl enylaminophenol (Struktur S. 599), schmilzt bei 31° .

Benzothiazol, C_7H_7NS , Methenylaminothiophenol (Struktur S. 599), ist dem Phenylsenföhl, $C_6H_5\text{NCS}$, isomer, bei 234° sied.

Aminoalkyl- u. Aminoarylderiv. sind die Thiazolfarbstoffe Erica-rot, Primulin- u. Thiazolgelb, Thioflavin, ohne Beizen färbend.

Sie scheinen auch die Stammverb. der gelben u. braunen Schwefelfarbstoffe zu sein (S. 599). z. B. des Thiocatechins u. Cachou de Laval.

Hydroheterozykl. Kohlenwasserstoffe u. deren Derivate.

Diese Verb. bilden wie die isohydrozykl. Verb. nach ihrem chem. Verhalten den Übergang von den heterozykl. Verb. zu den aliph. Verb. u. sind also aliheterozykl. Verb., die wenn alle Doppelbindungen im Atomring in einfache Bindungen übergegangen sind, rein aliph. Eigensch. annehmen u. dann schon bei den sie bildenden aliph. Verb. betrachtet wurden (s. auch S. 582).

Sie werden analog den hydroisozykl. Verb. erhalten, entweder durch Kondensation von aliph. bzw. konjugierten Verb., oder durch direkte Hydrierung heterozykl. Verb., was jedoch nicht allgemein durchführbar ist, denn viele, z. B. m-Diazole, m-Oxazole, m-Thiazole bleiben dabei unverändert u. andere werden dabei gespalten; heterozykl. Farbstoffe gehen, wie andere org. Farbstoffe, durch Hydrierung in Leukoverb. über (S. 538 u. S. 603).

Gegen chem. Angriffe (Sulfonierung, Nitrierung usw.) verhalten sie sich wie die entspr. isohydrozykl. Verb. mit noch vorhandenen Doppelbindungen.

Heterohydrozykl. Verb. ohne Doppelbind. der Atome im Ring sind entspr. ihrem aliph. Charakter nicht direkt nitrierbar oder sulfonierbar u. bilden keine Diazo- oder Azoverb. (S. 569 u. S. 570).

Die wichtigsten heterohydrozykl. Verb. wurden im Anschluß an ihre Stammverb. betrachtet z. B. die Arzneistoffe liefernden Hydropyridine (Piperidine, S. 586), Hydrochinoline (S. 597), Hydropyrazole (Pyrazoline S. 593), ferner die Hydropyrrole (Pyrrolidine, S. 509) Isatin, Hydroindole (S. 600).

Einfache oder kondens. Verb. mit hydrierten Heteroringen sind die Alkaloide im engeren Sinne welche wegen ihrer gemeinsamen Eigensch. nachstehend als besondere Gruppe betrachtet werden.

Die Isomerien entsprechen denen der heterozykl. Verb., wozu ferner die durch versch. Stellung der noch vorhandenen Doppelbindung entstehenden Isomerien kommen, deren Bezeichnung S. 550 betrachtet wurde.

Hydroheterozykl. Kohlenwasserstoffe der Alkaloidgruppe u. deren Derivate.

Alkaloide in weiterem Sinne heißen alle natürlichen N-haltigen, basischen Verb.; zu ihnen gehören also auch die aliph. Amine, Diamine u. Ammoniumbasen (z. B. Methylamin, Cholin, Neurin, Betain, usw.), die Purinbasen (z. B. Adenin, Hypoxanthin, Xanthin, Guanin, Theobromin, Coffein), von denen viele in Pflanzen u. Tieren vorkommen, ferner auch zykl. bas. Verb., welche den N in der Seitenkette enthalten (z. B. Hordenin, Ephedrin, Narcein, Colchicin).

Die ältere Bezeichnung Pflanzenbasen für Alkaloide ist nicht mehr zutreffend, da man jetzt auch N-freie Pflanzenbasen, z. B. die Anthokyane, kennt (S. 598).

Alkaloide im engeren Sinne (alkaloides alkaliähnlich) heißen in der Pflanzenwelt vorkommende basische Derivate azozykl. K.W., welche soweit ihre Struktur erforscht ist, ganz oder meist teilweise hydriert sind (außer Papaverin), meist mehrere kondens. Heteroringe enthalten, in ihren physiol. u. chem. Eigensch. große Ähnlichkeit haben u. die nachfolgend betrachteten Gruppen bilden.

Vork. In der Pflanzenwelt gebunden an org. Säuren, bilden sie fast stets den wirksamen Bestandteil der betr. Pflanzen u. sind meist starke Gifte; sie finden vielfach med. Anw. u. ebenso aus ihnen dargestellte Derivate, in denen ihre physiol. Eigensch. vorteilhaft verändert sind.

Eigensch. Sauerstofffreie Alkaloide sind Coniin, Nicotin, Piperidin, Spartein; sie riechen charakt., sind farblos, flüchtig u. flüchtig.

Sauerstoffhaltige Alkaloide sind geruchlos, meist kristallisierbar u. nicht flüchtig (außer den flüss. u. flüchtigen Alkaloiden Arecolin, Hygrin, Pilocarpidin, Spartein), sowie farblos (außer Berberin, Sinapin u. den Kolumbowurzelalkaloiden). Fast alle sind unlöslich in Alkalilauge.

Alle sind löslich in Wg., Benzol, Chloroform, Amylalkohol u. mit Ausnahme von Morphin u. Narcein in Ä., ferner mit Ausnahme von Nicotin schwer- oder unlöslich in W.; die bitteren Lös. reagieren alkalisch.

Sie haben den Charakter von Aminbasen u. verbinden sich wie diese mit Säuren (außer Colchicin u. Piperin) zu gut krist. Verb., die man nicht als Ester, sondern als Salze betrachtet, da sie, analog den Ammoniumsalzen, durch Addition mit den Säuren entstehen; diese Salze sind in W. u. Wg. löslich, in Ä. unlöslich; aus den wäss. Lös. scheiden Alkalihydroxyde wieder die freien Alkaloide ab.

Die meisten Alkaloide sind opt. linksdrehend; rechtsdrehend sind Aconitin, Corydalin, Ergotin, Pelletierin, Coniin, Chinidin, Cinchonin, Pilocarpin, inaktiv Piperin, Papaverin, Berberin, Atropin, Pseudopelletierin.

Aus ihren Lös. werden sie durch Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure u. Phosphorwolframsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid, als unl. Verb. derselben gefällt, viele auch durch Jodlös.

Aus ihren gelösten salzsauren Verb. (verwirrend oft Chlorhydrate statt Hydrochloride genannt), fällt sie, analog den Ammoniumsalzen u. Aminbasen, Platinchlorid als krist., platinchlorwasserstoffsäure Salze.

Die Mehrzahl der Alkaloide gibt mit versch. Oxydationsmitteln (HNO_3 , H_2O_2 usw.) charakt. Farbenreaktionen die nebst den physiologischen Eigensch. zum Nachweis der Alkaloide in der gerichtlichen Chemie dienen.

Darst. 1. Man zieht die Pflanzenteile mit verd. HCl aus; aus dieser Lös. werden flüchtige Alkaloide durch Dest. mit Alkalilauge gewonnen.

2. Zur Abscheidung nichtflüchtiger Alkaloide fällt man die Lös. mit Bleiacetat, um Gerbstoffe, Farbstoffe, Glykoside zu entfernen, befreit das Filtrat von überschüssigem Bleiacetat durch H_2S , fällt hierauf die Alkaloide durch Alkalilauge, löst den Niederschlag in Wg. u. kristallisiert um.

3. Einige Alkaloide (s. Coniin, S. 586) wurden auch synth. erhalten.

1. Hydropyridinderivate.

Arecaalkaloide, in den Betelnüssen (*Semen Arecae) enthalten, sind Guvacin, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, Tetrahydronicotinsäure, u. bei 223° schm., Arecaidin, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, Arecaïn, Methyltetrahydronicotinsäure, Arecolin, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, Arecaidinmethylester, bei 209° siedend.

*Arecolinum hydrobromicum, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, HBr , bei 170° schmelz.; die wäss. Lös. wird durch Gerbsäure u. Platinchlorid nicht gefällt.

Coniin, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$, d-Hexahydropropylpyridin, findet sich in *Herba Conii neben Methylconiin, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$, u. den Oxyconinen Conhydrin u. Pseudoconhydrin, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON}$, sowie neben Coniceïn, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$ (i-Tetrahydropropylpyridin). Coniin siedet bei 186° , ist schwerl. in W., wird an der Luft bald braun, gibt mit Metaphosphorsäure erhitzt blaugrüne Färbung.

Trigonellin, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$, enthält einen Methylpyridinring u. einen Ketoxazolring mit drei gemeinsamen Atomen und ist das Betaïn (S. 410) der Methylnicotinsäure, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{COOH})\text{N}(\text{CH}_3)$. Es findet sich im *Semen Foenugraeci, *Semen Strophanti, im Hanf- u. Habersamen, einigen Kaffeesorten u. schmilzt bei 218° .

Pseudopelletierin, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}$, Methylgranatonin, leitet sich ab von zwei Hexahydropropylpyridinringen mit drei gemeinsamen Atomen, ist benannt nach dem Chemiker Pelletier, schmilzt bei 46° . Es findet sich neben den flüss. Alkaloiden Pelletierin (Punicin) u. Isopelletierin, beide $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$, u. Methylpelletierin, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$, in der *Cortex Granati.

Piperin, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$, piperinsaures Piperidin (Hexahydropropylpyridin), im

gew. u. langem Pfeffer, zerfällt beim Kochen mit Alkalilauge unter H_2O -Aufnahme in Piperidin, $C_6H_{10}NH$ (S. 586) u. Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$.

2. Hydropyrrol- u. Hydrofurandiazolderivate.

Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$, enthält einen Pyridinring mit einem Tetrahydro-methylpyrrolring direkt verkettet. Es findet sich nebst isomeren Nicotinin u. Nicotein, 1-Nicotin bis zu 8 Proz. in den Tabaksblättern (*Folia Nicotianae) und Samen. Es bildet eine betäubend riechende, in W. leichtl., bei 247° sied. Flüss., an der Luft bald braun werdend, mit Metaphosphorsäure erhitzt sich orange färbend u. gibt oxydiert Nicotinsäure, $C_6H_4(COOH)N$ (S. 585).

Nicotinsalicylat findet als Eudermol med. Anw., Nicotin u. Nicotinsulfat dienen zur Bekämpfung schädlicher Insekten.

Hygrin, $C_8H_{15}ON$, u. Cuskygrin, $C_{13}H_{22}ON_2$, finden sich in den Koka-blättern (S. 609) u. sind flüssige Derivate von einem, bzw. zwei verketteten Methyltetrahydropyrrolringen.

Lupinenalkaloide in den Lupinensamen, enthalten zwei kondens. Tetrahydropyrrolringe. Lupinin, $C_{10}H_{19}ON$, schmilzt bei 68° , Lupanin, $C_{15}H_{24}ON_2$ (Oxysparteïn), schmilzt bei 84° , Lupinidin, $C_{15}H_{26}N_2$ (Sparteïn), siedet bei 325° , findet sich auch in Spartium scoparium.

Cytisin, $C_{11}H_{14}ON_2$, in versch. Leguminosen, namentlich im Goldregen, enthält einen Methylhydrochinolinring kondens. mit einem Hydropyrrolring.

Pilocarpin, $C_{11}H_{16}O_2N_2$, es enthält einen Tetrahydrofuranring, durch $-CH_2-$ mit einem Diazolring verkettet, u. ebenso isomeres Jaborin, $C_{11}H_{16}O_2N_2$ (Isopilocarpin) und flüss. Pilocarpidin, $C_{10}H_{14}O_2N_2$; alle drei finden sich in den Jaborandi-blättern (Blättern der Pilocarpusarten).

*Pilocarpinum hydrochloricum, $C_{11}H_{16}O_2N_2 \cdot HCl$, bildet bei 194 schm. Krist., ist in rauchender Salpetersäure grünlich lösl. u. schwärzt beim Verreiben mit gleichviel Mercurchlorid dieses nach dem Befeuchten mit Alkohol.

3. Chinolin-Hydrobenzopyrrollderivate.

Strychnin, $C_{21}H_{22}O_2N_2$, enthält anscheinend einen kondens. Chinolin-Dibenzopyrrolring (Carbazolring). Es findet sich nebst Brucin in den Krähenaugen (*Semen Strychni) u. Ignatiusbohnen, schmilzt bei 284° , ist nebst seinen Verb. intensiv bitter u. gibt mit konz. H_2SO_4 u. etwas Kaliumdichromat versetzt, eine blauviolette Lös., welche allmählich rot u. dann gelb wird.

*Strychninum nitricum, $C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot HNO_3$, ist lösl. in 90 T. W.

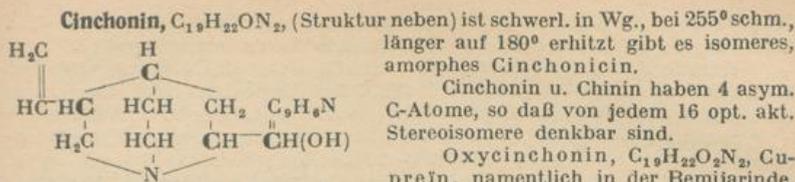
Brucin, $C_{21}H_{20}(O-CH_3)_2O_2N_2 + 4HOH$, Dimethoxylstrychnin, begleitet das Strychnin, schmilzt bei 178° , wird mit konz. HNO_3 rot (Reaktion auf HNO_3), beim Erwärmen gelb u. dann durch $SnCl_2$ violett.

Curarin, $C_{19}H_{26}ON_2$, scheint dem Strychnin ähnlich konstituiert zu sein. Es ist der wirksame Bestandteil des als Kalebassencurare bezeichneten Extraktes versch. Strychnosarten, welches als Pfeilgift dient u. bildet ein braunes, amorphes Pulver, durch H_2SO_4 violett, durch HNO_3 rot werdend.

4. Chinolin-Hydropyridinderivate.

Die Rinde der Cinchonaarten (*Cortex Chinae) enthält über 20 Alkaloide, gebunden an Chinasäure (S. 529), von denen folgende vier die wichtigsten sind. Diese sind Derivate eines Chinolinringes durch $CH(OH)-$ verkettet mit zwei kondensierten Piperidin-(Hexahydropyridin-)ringen. Chinin u. Chinidin sind leichtl. in Ä., Cinchonin u. Cinchonidin fast unl.

Fügt man zur wäss. Lös. der Chinin- oder Chinidinsalze Chlorw. u. dann NH_3 , so entsteht grüne Färbung (Thalleiochinreaktion). Chinoïdin heißen braune Massen, die bei der Darst. der Chinaalkaloide als Rückstände erhalten werden u. noch amorphe Alkaloide (z. B. Chinicin u. Cinchonin) enthalten.



Oxycinchonin, $C_{19}H_{22}O_2N_2$, Cuprein, namentlich in der Remijarinde, findet med. Anw. als Äthylhydrocuprein oder Optochin, als Isoamyhydrocuprein oder Eucupin, als Isooctylhydrocuprein oder Vuzin.

Cinchonidin, $C_{19}H_{22}O_2N_2$, stereoisomer dem Cinchonin, auch daraus durch Umlagerung darstellbar, bildet große, bei 203° schmelz. Prismen.

Chinin, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, Methoxyleinchonin, bis zu 6 Proz. in der Chinarrinde enthalten, bildet mit 3 Mol. H_2O bittere, schwer in Wg. lösl. Nadeln, wasserfrei bei 175° schmelz.; länger auf 180° erhitzt, gibt es isomeres, gelbes, amorphes Chinicin, mit nasz. H bildet es Hydrochinin, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, das med. Anw. findet. Durch direkte Addition mit Säuren bildet es bittere primäre u. schwerl. sekund. Salze; seine Lös. in anorg. Säuren fluoreszieren blau.

Unter Abspaltung einer HO-Gruppe bildet es Ester, die med. Anw. finden, z. B. Dichininkohlensäureester als Aristochin, Chininkohlensäurephenetidin als Chinaphenin, Chininkohlensäureäthylester als Euchinin, Chininsalicylsäureester als Salochinin, u. salicylsaures Salochinin als Rheumatin, ferner Chininvalerianat, -cinamat, -formicat usw.

*Chininum sulfuricum, $(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2H_2SO_4 + 8H_2O$, wird leichtl. in W. durch Zufügung von H_2SO_4 als Chininbisulfat, $(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2H_2SO_4$.

*Chininum hydrochl., $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot HCl + 2H_2O$, ist lösl. in 34 T. W.; seine Verb. mit 1 Mol. Harnstoffhydrochlorid heißt Chininum dihydrochloricum carbamidatum, mit 1 Mol. Urethan Chininurethan hydrochloricum.

*Chininum ferro-citricum, Eisenchinincitrat, ein Gemenge beider Citrate, bildet rotbraune, durchscheinende Blättchen, leichtl. in W.

*Chininum tannicum, gelblich amorph, ist fast unl. in W.

Chinidin, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, Methoxyleinchonidin, stereoisomer dem Chinin, bildet mit $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O große Prismen, wasserfrei bei 172° schm.

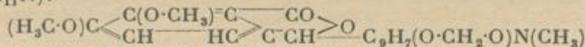
5. Hydroisochinolin-Benzolderivate.

Papaverin, $C_{20}H_{21}O_4N$ oder $C_6H_5(O-CH_3)_2-CH_2-C_9H_4(O-CH_3)_2N$, mit nicht hydrierten C-Ringen, bis zu 1 Proz. im *Opium, opt. inaktiv, schmilzt bei 147° .

Laudanin, $C_{20}H_{23}O_4N$, Tetrahydropapaverin, findet sich nebst

Laudanosin, $C_{21}H_{27}O_4N$, Tetrahydromethylpapaverin, im Opium.

Hydrastin, $C_{21}H_{21}O_6N$ (Struktur unten), neben Berberin u. Canadin (S. 608) im *Rhizoma Hydrastis, enthält einen kondens. Benzoloxhydrofuranring durch eine Valenz verkettet mit einem substit. Tetrahydroisochinolinring ($C_9H_{11}N$):



es schmilzt bei 132° ; bei der Oxydation entsteht aus ersterem Ring Opiansäure, $C_{10}H_{10}O_5$ (S. 530), aus letzterem Ring Hydrastinin, $C_{11}H_{13}O_3N$ oder $C_6H_5(O-CH_2 \cdot O)(CH_2-CH_2-NH \cdot CH_3)(CHO)$, bei 116° schm.

Methylhydrastinimid findet als Amenyl med. Anw.

*Hydrastininum hydrochloricum, $C_{11}H_{13}O_3N \cdot HCl$, bildet gelbliche, bei 212° schm. Nadeln, lösl. in W. mit Fluoreszenz; Bromw. fällt aus der Lös. gelbes Perbromid in NH_3 , farblos lösl. (Unterschied vom Hydrastin).

Narkotin, $C_{22}H_{23}O_7N$, Methoxylhydrastin. 1-Narkotin, bis zu 6 Proz. im *Opium, schmilzt bei 176° ; seine Jodmethylverb. gibt beim Erhitzen mit Basen Narcein: $C_{22}H_{23}O_7N(CH_3J) + KOH = C_{22}H_{27}O_8N + KJ$.

Die Lös. in H_2SO_4 ist grüngelb u. wird erwärmt orange u. violett.

r-Narkotin, Gnoskopin, begleitet das Narkotin, schmilzt bei 233° . Narkotin zerfällt beim Überhitzen mit W. in Mekonin, $C_{10}H_{10}O_4$ (S. 530) +

Kotarnin, $C_{12}H_{15}O_4N$ (Methoxyhydrastinin). Kotarninhydrochlorid findet med. Anw. als Stypticin, phthalsaures Kotarnin als Styptol.

Narcein, $C_{23}H_{27}O_8N$, im *Opium, enthält einen am N-Atom geöffneten Hydrastinring (S. 607) u. bildet mit $3H_2O$ bei 165° schm. Krist. Darst. aus Narkotin S. 607. Narceinsalicylat findet als Antispasmin med. Anw.

Berberin, $C_{26}H_{19}O_5N$, enthält einen Isochinolinring u. einen Dihydroisochinolinring mit einem gemeinsamen C- u. N-Atom.

Es findet sich in den Berberisarten, in *Radix Colombo, *Rhizoma Hydrastis u. vielen zum Gelbfärben benutzten Pflanzen; es bildet mit 6 Mol. H_2O gelbbraune, bei 145° schmelz., opt. inakt. Nadeln u. ist eine starke Base, die aus Lös. durch Alkalilauge nicht gefällt wird (S. 605).

Mit nasz. H gibt es razemisches Hydroberberin, $C_{26}H_{21}O_4N$, dessen 1-Modif. das Canadin im Rhizoma Hydrastis ist (S. 607).

Protopin, $C_{26}H_{19}O_5N$, in allen Papaveraceen gefunden (daher Leitalkaloid genannt), im Opium nebst

Kryptopin, $C_{21}H_{23}O_5N$, haben Berberinstruktur; letzteres findet sich stets im Handelspapaverin u. wird mit H_2SO_4 blauviolett.

Jateorrhizin, $C_{26}H_{19}O_5N$, u. **Columbamin**, $C_{21}H_{21}O_5N$, u. **Palmatin**, $C_{21}H_{21}O_4N$, in der *Radix Colombo, sind gelbe Krist. von Berberinstruktur.

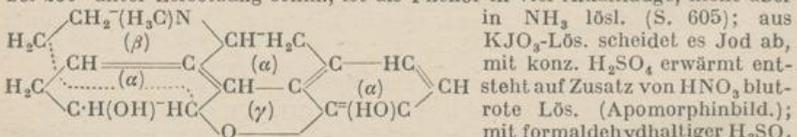
Corydalin, $C_{22}H_{27}O_4N$ u. **Corybulbin**, $C_{21}H_{25}O_4N$, in *Corydalis cava* (S. 809), sind farbl. Krist. von Berberinstruktur.

6. Hydropyridin-Hydrophenanthrenderivate.

*Opium, der eingetrocknete Milchsaft unreifer Mohnkapseln, enthält über 20 Alkaloide, gebunden an Mekonsäure (S. 530); ein Opiumpräparat, das alle Alkaloide desselben enthält, findet als Pantopon med. Anw.

Die wichtigsten Opiumalkaloide Morphin, Codein, Thebain, enthalten einen Hydrophenanthrenring (α), kondensiert mit Methylhydropyridinring (β) u. einem Furanring (γ), s. nachstehende Strukturformel.

Morphium, $C_{17}H_{19}O_3N + H_2O$ (Struktur neben), bis 20 Proz. im Opium, bei 230° unter Zersetzung schm., ist als Phenol in viel Alkalilauge, nicht aber in NH_3 lösl. (S. 605); aus



verrieben färbt sich Morphin rot, dann violett u. blau, seine neutrale Lös. wird durch Ferrisalzlös. blau; diese Reaktionen geben auch die Morphinsalze.

***Morphinum hydrochloricum**, $C_{17}H_{19}O_3N \cdot HCl$ ist lösl. in 25 T. W.

***Äthylmorphin hydrochloricum**, $C_{17}H_{19}O_3N(C_2H_5) \cdot HCl + H_2O$, Dionin, bei 122° schm., löst sich in H_2SO_4 farblos; die Lös. wird mit $FeCl_3$ -Spuren erwärmt grün, dann tiefblau, dann durch HNO_3 -Spuren tiefrot.

***Diacetylmorphinum hydrochloricum**, Heroinhydrochlorid, $C_{17}H_{19}ON(O-CO-CH_3)_2 \cdot HCl$, bei 230° schmelz., ist leichtlösl. in W. mit saurer Reaktion, lösl. in HNO_3 mit gelber Farbe; die Lös. in W. wird mit $FeCl_3$ nicht blau (Unterschied von Morphin). Med. Anw. finden ferner

Benzylmorphinhydrochlorid (Peronin), **Morphinbrommethyl** (Morphosan), **Morphinnarkotinmekonat** (Narcופן) u. **Morphinnarcotinlactat** (Amnesin) u. **Dihydromorphin** (Paramorfan).

Apomorphin, $C_{17}H_{17}O_3N$, entsteht durch Abspaltung von 1 Mol. H_2O , wenn Morphin mit HCl auf 150° erhitzt wird, als krist. oder amorphes Pulver.

***Apomorphinum hydrochloricum**, $2C_{17}H_{17}O_3N \cdot HCl + H_2O$, wird an feuchter Luft, im Lichte, bald grün, löst sich in HNO_3 blutrot; die Lös. in W. wird mit $FeCl_3$ -Spuren blau u. schwärzt Silbernitratlös. auf Zusatz von NH_3 . Euporphin ist Apomorphinbrommethyl.

Codein, $C_{18}H_{21}O_3N + H_2O$, **Methylmorphin**, bis 0,3 Proz. im Opium, schmilzt wasserfrei bei 155° ; die Lös. in konz. H_2SO_4 wird mit $FeCl_3$ -Spuren tiefblau u. dann mit HN_3 tiefrot. Med. Anw. finden Brommethylcodein (Euco-

din), Dihydrocodeinsalze als Paracodinsalze, Codeinanhydrid als Apocodein, Dihydrooxycodeinon (ein Keton) als Eukodal, ferner

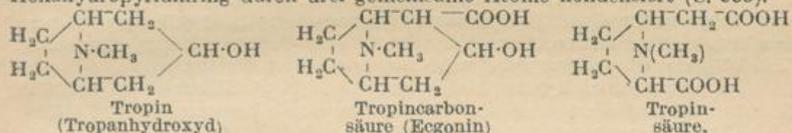
*Codeinum phosphoricum, $C_{15}H_{21}O_3N \cdot H_3PO_4 + 2H_2O$.

Thebain, $C_{19}H_{21}O_3N$, Dimethyldehydromorphin, bis zu 0,15 Proz. im Opium, bei 193° schm., ist in konz. H_2SO_4 tiefrot, in HNO_3 gelb lösl.

Corydalisalkaloide, in der Wurzel von Corydalis cava, haben apomorphinartige Struktur u. heißen z. B. Bulbocapnin, $C_{19}H_{19}O_4N$, Corytuberin, $C_{19}H_{21}O_4N$, Corydin, $C_{20}H_{23}O_4N$, Glaucin, $C_{21}H_{25}O_4N$ (S. 608).

7. Hydropyridin-Hydropyrrolderivate.

Die Solaneenalkaloide Hyoscyamin als Atropin u. Daturin vorkommend), Belladonnin, Scopolamin u. die Kokaalkaloide Cocain u. Tropacocain enthalten einen Tropanring, d. h. einen methylierten Tetrahydropyridinring mit einem Hexahydropyridinring durch drei gemeinsame Atome kondensiert (S. 555).



Die Solaneenalkaloide bewirken Pupillenerweiterung; erwärmt man sie mit konz. H_2SO_4 u. setzt etwas W. u. Kaliumpermanganat hinzu, so entsteht bittermandelölartiger Geruch (Benzoesäureester); löst man in H_2SO_4 u. setzt etwas Natriumnitrit hinzu, so entsteht orange Färbung, welche durch alkoholische Alkalilauge rotviolett wird (Vitalsche Reaktion).

Alle Verb. der Gruppe sind Ester u. spaltbar in Tropin (bzw. Tropinderivate) u. Säuren u. andererseits aus diesen Spaltlingen aufbaubar, z. B. (Atropin) $C_{17}H_{23}O_3N + H_2O \rightleftharpoons C_8H_{15}ON$ (Tropin) + $C_9N_{10}O_3$ (Tropasäure).

Tropeine heißen die synth. erhaltenen Tropinester der Tropasäure u. Atropasäure (S. 524 u. S. 535) u. ihrer Homologen, z. B. Atropin, Belladonnin (s. unten).

Tropin, $C_8H_{14}(OH)N$, Tropanhydroxyd, Tropanol (Struktur s. oben), der Ringalkohol des Tropan, $C_8H_{15}N$, schmilzt bei 62°, gibt oxydiert das Keton Tropinon, $C_8H_{13}ON$ u. dann, unter Sprengung des Piperidinringes zweibas. Tropinsäure $C_8H_{11}(COOH)_2N$, welche ein Hydropyrrolderivat ist (s. oben); HCl spaltet aus Tropin H_2O ab unter Bild. von Tropidin, $C_8H_{13}N$, das mit nasz. H Tropan, $C_8H_{15}N$, bildet (s. oben Figur 1).

Tropincarbonsäure, $C_8H_{13}(COOH)(OH)N$, Ecgonin (Struktur s. oben), ein Spaltling des Cocains, schmilzt bei 205°, ist linksdrehend.

Homatropin, $C_{14}H_{21}O_3N$, mandelsaures Tropin, bei 86° schm., synth. erhalten, wird durch HNO_3 + alkoh. Alkalilauge rotgelb (s. oben).

*Homatrop. hydrobromicum, $C_{14}H_{21}O_3N \cdot HBr$, schm. bei 214°.

Atropin, $C_{17}H_{23}O_3N$, r-tropasäures Tropin, r-Hyoscyamin, namentlich in Radix Belladonnae (von Atropa Belladonna), in *Folia Stramonii u. Solanum nigrum, schmilzt bei 115° (Reaktionen s. oben u. Belladonnin).

*Atropinum sulfuricum, $(C_{17}H_{23}O_3N)_2H_2SO_4$, bei 180° schm., u. Atropinschwefelsäure (Atrinal), Atropinmethylnitrat (Eumydrin), Atropin-jodat usw. finden med. Anw.

Daturin, $C_{17}H_{23}O_3N$, l-tropasäures Tropin, l-Hyoscyamin, Duboisin, in den Blättern von Hyoscyamus u. Duboisia, Atropa Belladonna u. Datura Stramonium, schmilzt bei 108° u. geht dabei in r-Hyoscyamin über.

Belladonnin, $C_{17}H_{21}O_3N$, Atropinanhydrid, in Atropa Belladonna, ist amorph u. stereoisomer mit krist. Apoatropin (Atropamin). Letzteres entsteht aus Atropin sowie aus Hyoscyamin durch H_2O -Abspaltung, schmilzt bei 60° u. geht dabei in Belladonnin über.

Beide Verb. sind spaltbar in Tropin u. Atropasäure (S. 535).

l-Scopolamin, $C_{17}H_{21}O_4N + H_2O$, Hyoscin, in der Scopolia- u. Belladonnawurzel, im Bilsenkraut- u. Stechapfelsamen, in den Blättern von Duboisia

myoporoides, schmilzt bei 56°, ist spaltbar in Tropasäure (S. 609) u. Scopolin (Oxytropin, Oscin, $C_8H_{13}O_2N$); Basen führen es über in i-Scopolamin (Atroscin), dessen HBr-Verb. als Euscopol med. Anw. findet.

*Scopolaminum hydrobromic., $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HBr + 3H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 191° u. gibt die Vitalsehe Reaktion (S. 609).

l-Cocain, $C_{17}H_{21}O_4N$, Methylbenzoylcegonin (s. Fig. 2, S. 609) findet sich mit d-Cocain, Tropacocain, Cinnamylcocain, Truxillin u. den flüss. Hygrinen (S. 606) in den Kokablättern, schmilzt bei 98° u. ist spaltbar in Methylalkohol, Benzoesäure u. Tropincarbonsäure (l-Ecgonin); es kann aus diesen Bestandteilen aufgebaut werden, was von Bedeutung ist, weil l-Ecgonin aus den Rückständen der Cocaindarst. (aus dem Cinnamylcocain) gewonnen wird.

*Cocainum hydrochloricum, $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HCl$, schmilzt bei 183°; sein Gemisch mit gleichviel Mercurchlorid schwärzt sich beim Befeuchten mit Wg.; seine wäss. Lös. wird durch Chromsäure u. Kaliumpermanganat gefällt.

Tropacocain, $C_{15}H_{19}O_2N$, Benzoylpseudotropin, der Benzylester des dem Tropin stereoisomeren Pseudotropins, findet sich namentlich in javanischen Kokablättern, ist weniger giftig wie Cocain, schmilzt bei 49°.

*Tropacocain hydrochloricum, $C_{15}H_{19}O_2N \cdot HCl$, schmilzt bei 271°, die wäss. Lös. wird durch HNO_3 , Chromsäure u. Kaliumpermanganat gefällt.

Cinnamylcocain, $C_{18}H_{23}O_4N$ (s. Cocain), bei 121° schm., spaltbar in Methylalkohol, Benzoesäure u. l-Methylecgonin, ist daher Cinnamylecgonin.

Truxillin, $C_{28}H_{46}O_8N_2$ (s. Cocain), amorph, ist spaltbar in Methylalkohol, Truxillsäuren (S. 535) u. l-Ecgonin (Tropincarbonsäure S. 609).

8. Alkaloide unbekannter Konstitution.

Aconitin, $C_{34}H_{47}O_{11}N$, neben Pikroaconitin, $C_{32}H_{45}O_{10}N$, u. Pseudoaconitin in den Aconitumarten, namentlich in den *Knollen von Aconitum Napellus, schmilzt bei 198°, ist spaltbar in Essigsäure u. Pikroaconitin, $C_{32}H_{45}O_{10}N$, u. dieses weiter in Essigsäure, Benzoesäure u. Aconin, $C_{25}H_{41}O_9N$.

Deutsches Aconitin des Handels, ein Gemenge von Aconitin u. Pikroaconitin, gibt, mit dicker Phosphorsäure erwärmt, intensiv violette Lös.

Andere Aconitumarten liefern Aconitine, welche sich physiologisch u. chem. etwas anders verhalten, nämlich Pseudo-, Jap-, Ind- u. Bikhaconitin, welche aber ebenfalls Derivate des Aconins sind.

Achillethin, $C_{11}H_{17}O_4N$, wird aus dem in Achillea millefolium enthaltenen Glykoside Achillein, $C_{26}H_{38}O_{15}N_2$ (S. 465) abgespalten.

Apidospermin, $C_{22}H_{30}O_2N_2$, in der Rinde von Apidosperma Quebracho.

Bebeerin, $C_{18}H_{21}O_3N$, neben den stereoisomeren Betabebeerin u. Isobebeerin in der Radix Pareirae, findet med. Anw.

Colchicin, $C_{22}H_{25}O_6N$, in der Herbstzeitlose, namentlich in den Samen (*Semen Colchici), bildet mit $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O Krist.; wasserfrei ist es amorph, durch H_2SO_4 wird es gelb, durch HNO_3 violett gelöst; es ist spaltbar unter H_2O -Aufnahme in Colchicein, $C_{21}H_{23}O_6N$ (eine Säure) + Methylalkohol u. ist ein Amidester, enthält also N-freie Atomringe.

Dictamnin, $C_{12}H_{11}O_2N$, in der Dictamnuswurzel.

Emetin, $C_{20}H_{40}O_4N_2$, in der Brechwurzel (emein, erbrechen). *Radix Jpecacuanhae, neben Cephaelin, $C_{14}H_{20}O_2N$, u. Psychotrin, $C_{17}H_{26}O_2N$ (?).

Ergotamin, $C_{33}H_{35}O_6N_5$, Gynergen, der wirksamste Bestandteil des Mutterkorns, *Secale cornutum, geht leicht in schwerl. isomeres Ergotaminin über; ferner findet sich im Mutterkorn Ergotoxin, $C_{25}H_{41}O_6N_6$, Hydroergotin, u. dessen Anhydrid Ergotin, $C_{25}H_{39}O_6N_5$.

Lobelin, $C_{21}H_{23}O_2N$, ist in *Herba Lobeliae enthalten.

Pellotin, $C_{13}H_{19}O_3N$, in der Kaktée Anhalonium Williamsii.

Physostigmin, $C_{15}H_{21}O_2N_3$, Eserin, neben Eseridin, $C_{15}H_{23}O_3N_3$, in den Kalabarbohnen (von Physostigma venenosum), schmilzt bei 105°; seine Lös. färben sich bald rötlich; in warmer Ammoniakflüss. löst es sich gelbrot u. beim Abdampfen der Lös. bleibt ein blaugrüner Rückstand.

*Physostigminum salicylicum, $(C_{15}H_{21}O_2N_3)C_7H_6O_3$, ist schwerl.,

*Physostigminum sulfuricum, $(C_{15}H_{21}O_2N_3)_2H_2SO_4$, ist leichtl. in W.

Sinapin, $C_{16}H_{25}O_6N$, als Sulfoeyanat im schwarzen Senfsamen, als das Glykosid Sinalbin (S. 467) im weißen Senfsamen, bildet gelbe Krist., ist spaltbar in Cholin (S. 479) u. Sinapinsäure (S. 535).

Solanidin, $C_{40}H_{61}O_2N$, ist als das krist. Glykosid Solanin, $C_{52}H_{63}O_{16}N$ (?) in den Keimen der Kartoffel (*Solanum tuberosum*) enthalten (S. 467).

Veratrin, $C_{37}H_{53}O_{11}N$, u. Cevadillin, $C_{34}H_{53}O_8N$, beide amorph., finden sich nebst krist. Cevadin, $C_{32}H_{49}O_8N$, Sabadinin, $C_{27}H_{45}O_8N$, u. Sabadin, $C_{29}H_{51}O_8N$, in den Sabadillsamen; nicht aber in *Veratrum album*.

Veratrin schmilzt bei 180° , ist spaltbar in Veratrumsäure, $C_9H_{10}O_4$ (S. 530) u. Verin, (Methylcevin); Cevadin schmilzt bei 205° , ist spaltbar in Angelicasäure, $C_5H_8O_2$, u. Cevin, $C_{27}H_{43}O_8N$. *Veratrin der Apotheken besteht aus Veratrin u. Cevadin mit geringen Mengen der vorerwähnten Verb.; es reizt zum Niesen, färbt sich mit HCl erhitzt rot, mit Zucker u. H_2SO_4 verrieben blau.

Veratrumalkaloide in der Wurzel von *Veratrum album* (Nieswurz) sind Jervin, $C_{26}H_{37}O_3N$, Pseudojervin, $C_{26}H_{43}O_7N$, Rubijervin, $C_{26}H_{43}O_2N + H_2O$, u. Pseudoveratrin, $C_{32}H_{51}O_{11}N$ (Protoveratrin).

Yohimbin, $C_{22}H_{30}O_4N_2$, Menolysin, in der Yohimberinde, bei 234° schm., findet als Anhydroyohimbinhydrochlorid, $C_{22}H_{28}O_3N_2 \cdot HCl$, med. Anw., die Verb. mit Urethan als Vasotonin, mit Nucleinsäure als Nucleosan.

Heterozykl. u. hydroheterozykl. Kohlenwasserstoffe mit Metallatomen als Substituenten.

Metallderivate entstehen durch Substitution eines H-Atoms in der aliph. Seitenkette (S. 467) oder am Heteroring (z. B. Thiophendimercurihydroxyd, $C_4H_2(Hg \cdot OH)_2S$ oder bei entspr. kondens. Verb. auch am Benzolring.

Heteroverb. mit Metallatomen neben anderen Heteroatomen im Atomring sind nicht bekannt, hingegen Verb., welche Metallatome als Heteroatome in einem C-Ring enthalten (S. 562).

Bei Azinen sind einige Metallderivate bekannt, z. B. addiert Pyridin Alkalimetalle zu selbstentzündl. C_5H_5NNa u. $(C_5H_5N)_2Na$.

Bei Azolen, u. auch in den am N-Atom hydrierten Azinen, ist das H-Atom der NH-Gruppe meist durch Metalle ersetzbar; diese Verb. schließen sich im Verhalten den Metallderivaten der aliph. u. zykl. K.W. an, u. dienen, namentlich die Halogenmagnesiumderivate, ebenfalls zu Synthesen, z. B. Pyrrolkalium, C_4H_4NK , Pyrazolsilber, $C_4H_3N_2Ag$, Indolnatrium, C_8H_8Na , Indazolmagnesiumjodid, $C_7H_7N_2 \cdot MgJ$.

An die Pyrrolkerne des Chlorophylls ist ein Mg-Atom, an die Pyrrolkerne der Blutfarbstoffe ein Fe-Atom gebunden.

Manche Azole haben den Charakter von Säuren u. lösen dementspr. Metalloxyde auf unter Bild. von Metallderivaten, z. B. von Triazolsilber, $C_2H_2N_3Ag$, oder von verpuffenden Tetrazolquecksilber, $(CHN_4)_2Hg$.

Heterozykl. u. hydroheterozykl. Kohlenwasserstoffe mit drei- u. höherwert. Metalloidatomen usw. als Substituenten.

Wie bei zykl. Verb. sind auch hier Derivate bekannt, welche Metalloide, bzw. Reste von deren H-Verb., in der aliph. Seitengruppe oder am Heteroring enthalten, bzw. bei kondens. Verb. auch am Benzolring.

Heteroverb., die neben einem \bar{N} , \bar{NH} , \bar{O} , \bar{S} Atom noch weitere N-Atome im Ring halten, wurden bereits als heterozykl. Verb. betrachtet; auch ähnlich konstit. Verb. mit einem P-, Sb- oder As-Atom im Ring sind vereinzelt bekannt.

Benzoxoniumverb. enthalten ein vierwert. O-Atom im Ring (s. S. 597).

Die Darst. nacherwähnter, am Heteroring substit. Verb. entspricht derjenigen, der am Benzolring substit. Verb. (S. 563 usw.).

Amine, Hydrazine, Phosphine, Arsine usw. sind bekannt, z. B. Aminopyridin, $H_2N^+C_5H_4N$, Methylpyridylhydrazin, $H_2N^+NH^+C_5H_3(CH_3)N$, Thiophendiäthylphosphin $(C_2H_5)_2P^+C_4H_3S$, Tetrahydrochinalinphosphin, $(C_8H_{10}N)_3P$, Siliciumtetrapyrrol, $(C_4H_4N)_4Si$.

Alkylamino- u. Arylaminderivate des Chinolins, Dibenzodiazins u. Dibenzothiazins sind wertvolle Farbstoffe (s. S. 597, 598, 599).

Nitrile dienen auch hier zur Synthese von Säuren, z. B. ist Cyanpyridin, $NC^+C_5H_4N$, das Nitril der Nicotinsäure $HOOC^+C_5H_4N$ (S. 585).

Diazoverb. sind ebenfalls bekannt, z. B. Diazopyridinnitrat $N=N(C_5H_4N)(NO_3)$, Diazopyrazolchlorid $N=N(C_4H_3N_2)(Cl)$ (s. S. 593).

Azoverb. haben nicht die techn. Bedeutung wie die cykl. Azoverb.; man kennt z. B. Azopyridin $NH_4C_5^+N^+N^+C_5H_4N$, Azochinolin $NH_4C_8^+N^+N^+C_8H_8N$, Pyrrolazobenzol $H_5C_6^+N^+N^+C_4H_4N$, Azoindazol $N_2H_5C_7^+N^+N^+C_7H_5N_2$, Azotetrazol- $HN_4C^+N^+N^+CN_4H$ (S. 594).

Arsoverb. sind z. B. Arsobenzodiazin, $N_2C_6H_5^+As^+As^+C_6H_5N_2$, Arsothiophen, $C_4H_3S^+As^+As^+SC_4H_3$ (S. 593).

Eiweißstoffe u. deren Derivate.

Eiweiß- oder Proteinstoffe (fälschlich Albuminstoffe (S. 614) nennt man eine Anzahl von in allen Pflanzen u. Tieren enthaltenen, kolloiden Verb., welche sich chem. u. physiologisch ähnlich verhalten u. eine annähernd gleiche qual. u. quant. Zusammensetzung aus den Elementen C, H, O, N, S haben; die einfachsten Eiweißstoffe, die Protamine, sind schwefelfrei; Proteinstoffe (protos der Erste) heißen sie wegen ihrer Bedeutung für die Entwicklung der Lebewesen.

Ihre Zusammensetzung beträgt in 100 T. im Durchschnitt Kohlenstoff 52 T., Wasserstoff 7 T., Stickstoff 16 T., Sauerstoff 23 T., Schwefel 2 T.; auch enthalten sie, wahrscheinlich in der Mol., stets Metalle, bzw. anorg. Salze.

Ihr Mol.-Gew. ist noch unerforscht; wegen der geringen Gefrierpunktniedrigung ihrer Lös. (S. 19) u. wegen ihres wenig ausgeprägten chem. Charakters konnten bis jetzt nicht einmal empirische Mol.-Formeln (S. 42) festgestellt werden; dieselben sind aber sicher sehr groß, z. B. ist für das Eieralbumin als kleinste Mol.-Formel $C_{72}H_{112}O_{22}S$ anzunehmen, da in der dieser Formel entspr. Gewichtsmenge erst die Gewichtsmenge S enthalten ist, welche dessen Atomgew. entspricht.

Durch Hydrolyse gelingt es die Eiweißstoffe in krist. Aminosäuren zu zerlegen, welche durch Überführung in ihre Ester u. nachherige frakt. Dest. im Vakuum getrennt werden können (S. 411,₆) u. aus denen synth. die eiweißartigen Peptide darstellbar sind (S. 613).

Hieraus folgt, daß die Bausteine der Eiweißstoffe aliph., cykl. u. heterozykl. Aminosäuren sind u. daß die Mol. der meisten Eiweißstoffe von einer größeren Anzahl unter sich versch. Aminosäuren gebildet wird, die nach Art der Polypeptide untereinander verkettet sind (s. S. 411).

Diese Annahme läßt eine große Anzahl von Eiweißstoffen voraussehen, selbst wenn nur die Anzahl u. die Verschiedenheit der Aminosäuren, welche die Molekel aufbauen, betrachtet wird, wozu noch die Möglichkeit einer fast unbegrenzten Anzahl von Isomeren u. Stereoisomeren kommt.

Vork. In den Pflanzen sind sie nur in geringerer Menge enthalten; es überwiegen hier die Kohlenhydrate, besonders die Zellulose; hingegen bilden sie im Tierreich die Hauptmasse der festen u. flüss. Bestandteile; arm an Eiweißstoffen sind im normalen Zustande nur Harn, Schweiß, Tränen.

Sie finden sich stets zu mehreren nebeneinander, entweder gelöst oder im halbweichen, feuchten Zustande oder pathologisch als amorphe Gerinnsel in tierischen Flüss.; in fester Form finden sie sich in den Ernährungsorganen der Pflanzen (oft kristallin., s. unten), sowie in den Eiern mancher Tiere, u. bilden als Albuminoide die tierischen organ. Gerüststoffe.

Enzyme, welche org. Katalysatoren sind, u. giftige Eiweißstoffe oder Toxoproteine finden sich in Pflanzen u. Tieren, geben die meisten Reaktionen der Eiweißstoffe, denen sie aber anscheinend nur anhaften (S. 621).

Bild. Sie entstehen ausschließlich in den Pflanzen u. erleiden im Tierkörper, dem sie durch die Pflanzennahrung zugeführt werden, bei der Verdauung, durch Bild. von Albumosen u. Peptonen, nur geringe Veränderung.

Darst. Die annähernde Trennung ihrer gelösten natürlichen Gemenge erfolgt durch Erhitzen, wobei die einzelnen Eiweißstoffe bei versch. Temp. als denaturierte Gerinnsel ausfallen, oder durch Zusatz best. anorg. Salze, welche je nach Konz. ihrer Lös. oder ihrer Verschiedenheit, nur best. Eiweißstoffe fällen, u. zwar ohne Denaturierung; feste natürliche Gemenge trennt man durch Einw. von Enzymen usw., welche nur best. Eiweißstoffe unter Denaturierung auflösen, andere aber nicht angreifen.

Auf synth. Wege ist es Emil Fischer gelungen, aus Aminosäuren hochmolekulare Verb. herzustellen, welche den, den Eiweißstoffen am nächsten stehenden Abbauprodukten derselben, den Peptonen, chem. u. physiologisch ähnlich sind u. Peptide heißen (S. 611); deren weitere Polymerisation dürfte zur Synthese der Peptone u. Eiweißstoffe führen.

Eigensch. Sie bilden weiße, flockige oder klumpige, geruch- u. geschmacklose Massen, getrocknet gelbe, durchscheinende, spröde Massen, welche mit Ausnahme der Peptone kolloide Lös. geben.

Eiweißstoffe in Kristallform finden sich in manchen Pflanzensamen; ferner wurden Eieralbumin, Eierglobulin, Serumalbumin u. Hämoglobin auch kristall. dargestellt.

Wenige sind in W. lösl., alle, unter teilweiser Zersetzung, in starken Alkalilaugen zu Albuminaten, in anorg. Säuren zu Acidalbuminen (S. 618), in Wg. sind die Eiweißstoffe des Klebers u. die Peptone lösl.; mit vielen Aldehyden geben sie, mit Ausnahme der Peptone, unlösl. Verb.

Ihre Lös. drehen die Polarisationssebene nach links, die von Hämoglobin u. Nukleoproteiden nach rechts (S. 93).

Bei ihrer Spaltung (namentlich bei der Verdauung) treten zuerst einfacher gebaute Eiweißstoffe (die den Polypeptiden nahestehenden Albumosen u. Peptone) u. dann Aminosäuren auf; bei deren weiterer Spaltung (z. B. bei der Fäulnis) entstehen schließlich Fettsäuren, Ptomaine, Methylmercaptan, Skatol, Indol, Phenole u. Alkylalkohole; alle bei der Eiweißspaltung erhaltenen Verb., welche nicht Aminosäuren sind, entstehen also aus letzteren u. sind dementspr. sekund. Spaltlinge (s. ferner denaturierte Eiweißstoffe).

Eiweißstoffe bilden viele Verb.; entspr. ihrer Natur als Säuren u.

Basen bilden sie Salze, von denen die mit HNO_3 u. mit Alkaloidreagenzien (S. 605) in W. unl. sind. Anw. solcher Verb. als Arzneistoffe s. S. 622.

Org. Säuren u. Basen, sowie H_3PO_4 , bilden mit Eiweißstoffen Salze u. kommen so in der Natur vor, z. B. Verb. der Nucleinsäuren als Phosphornukleoproteide, der Aminozucker als Glykoproteide, caseinsaures Calcium als Casein, muoinsaure Alkalien als Schleimstoffe, Phosphorsäureverb. als Phosphorproteide u. Phosphornukleoproteide.

H-Atome der Eiweißstoffe lassen sich durch Halogene substituieren; auch solche Verb. kommen in der Natur vor, z. B. Jodeiweiß in der Schilddrüse, u. finden nebst chem. erhaltenen med. Anw.

Erk. Eiweißstoffe (einschließlich der Albumosen u. Peptone) geben viele charakt. Farbenreaktionen:

1. Beim Erhitzen mit konz. HNO_3 werden sie oder ihre Lös. gelb u. dann durch NH_3 tief orange (Xanthoproteinreaktion durch Tyrosin- u. Tryptophanbild. hervorgerufen, s. S. 600).

2. Beim Erhitzen mit Millons Reagenz (S. 280) werden sie purpurrot infolge von Tyrosinbild. (s. S. 529).

3. Fügt man zur Lös. Glyoxylsäurelös. (oder Essigsäure, die meist Glyoxylsäure enthält) u. konz. H_2SO_4 , so wird sie violett u. zeigt einen best. Absorptionsstreifen (Adamkiewiczische Reaktion durch Tryptophanbild.).

4. Erwärmt man mit Alkalilauge u. einem Tropfen Cuprisulfatlös., so entsteht blaviolette Färbung (Biuretreaktion durch Peptidbild.).

5. Erwärmt man selbst Spuren von Eiweiß mit Ninhydrinlös. (S. 548), so entsteht blaue oder violette Färbung (durch Peptidbild.).

Eiweißstoffe geben folgende Fällungsreaktionen, bei denen sie chem. verändert werden; Peptone werden nur durch Metallsalze, Alkohol u. Alkaloidreagenzien gefällt.

1. Sättigen der neutralen Lös. mit Ammoniumsulfat.

2. Vermischen mit entspr. Mengen von Äthylalkohol.

3. Kochen der schwachsauren Lös., namentlich bei Anwesenheit von anorg. Alkalisalzen (außer Albumosen u. Nucleoproteiden).

4. Durch HNO_3 , welche man der kochend heißen Lös. bis zur stark sauren Reaktion zusetzt. 5. Durch Kaliumferrocyanidlös. + Essigsäure.

6. Durch die Schwermetallsalze (Eiweiß als Gegengift bei Metallsalzvergiftungen).

7. Durch Trichlor-, Sulfosalicyl-, Metaphosphorsäure u. viele der sog. Alkaloidreagenzien (S. 605).

Einteilung. Die chem. Einteilung ist infolge der unbekanntenen Molekulargröße u. Konstitution unsicher; nachstehende, vorherrschende Einteilung beruht mehr auf Unterschieden in gewissen Reaktionen; dabei bilden viele Eiweißstoffe Übergänge zwischen einzelnen Gruppen u. manche lassen sich in keine Gruppe zwanglos einreihen.

Man unterscheidet: 1. Einfache Eiweißstoffe oder Proteine. 2. Zusammengesetzte Eiweißstoffe oder Proteide, welche sich in Eiweißstoffe u. andere Stoffe spalten lassen. 3. Gerüst-eiweißstoffe (Albuminoide oder Proteinoide). 4. Denaturierte Eiweißstoffe oder Depeptide. 5. Giftige Eiweißstoffe oder Toxoproteine. 6. Enzyme oder ungeformte Fermente.

1. Einfache Eiweißstoffe oder Proteine.

Albumine lösen sich in W.; aus dieser Lös. fallen sie beim Erhitzen nur bei Gegenwart von Salzen. Sie werden durch Sättigen ihrer neutralen Lös. mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gefällt, nicht aber, wie Globuline, mit MgSO_4 .

Man unterscheidet Eieralbumin, Serumalbumin, im Blutserum, Chylus, in allen serösen Flüss., pathologisch im Harn; Muskelalbumin (Myogen, Myosinogen) im lebenden Muskel; Milchalbumin (Laktalbumin) in Milch u. Kolostrum. Pflanzenalbumin (Phytoalbumin).

Globuline sind unl. in W., lösl. in verd. Lös. von Neutralsalzen; erhitzt man diese Lös., so fallen sie aus; ferner werden sie aus ihren Lös. durch Sättigen mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ od. MgSO_4 gefällt. Tierglobuline sind Milch-, Eier-, Pankreas-, Harn-, Kolostrumglobuline u. Kristallin, in der Kristalllinse des Auges.

Muskelglobulin, (Myosin, Paramyosinogen) ist neben Muskelalbumin (Myogen) der Hauptteil des Muskelplasmas (s. Fibrin, S. 608).

Serumglobulin (Blutcasein, Paraglobulin) im Blutserum.

Fibrinogen (Metaglobulin) in allen tierischen Flüss., welche mit Fibrinferment (S. 622) durch Fibrinbild. gerinnen.

Fibringlobulin entsteht in Lös. aus Fibrinogen neben d. Fibrin (S. 619).

Thyreoglobulin, in der Schilddrüse, zerfällt mit Säuren in Globulin u. braunes Thyreoiodin (Jodothyrin) einen Eiweißstoff der 9 Proz. Jod enthält u. med. Anw. findet (s. Thyroxin S. 600).

Pflanzenglobuline finden sich namentlich in den Samen, u. zwar häufig kristallin., Globuline der Ölsamen sind Edestin, Excelsin, Amandin, Corylin usw.; solche der Leguminosensamen sind Conglutin, Glycinin, Legumin, Legumelin, Phaseolin, Vignin usw.; solche der Getreidesamen sind die Leukosine, Glutenin usw.

Klebereiweißstoffe. Kleberproteine, unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit in verd. Weingeist von allen anderen natürlichen Eiweißstoffen; sie sind unl. in W. u. verd. Lös. der Neutralsalze; mit Säuren bilden sie in W. lösl. Salze, welche aus der Lös. durch Sättigen mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder MgSO_4 wieder gefällt werden.

Sie finden sich nur in den Getreidekörnern, u. zwar als Gliadin im Roggen u. Weizen, als Hordein in der Gerste, als Zein im Mais.

Enthalten Getreidekörner neben Gliadin (Hordein, Zein) das Globulin Glutenin, so geben ihre Mehle mit W. eine aus beiden Stoffen bestehende, klebrige Masse, das Klebereiweiß (Pflanzenleim, Gluten, Kleber), dessen physik. Eigensch. es ermöglichen, aus Mehl Brot zu backen; Mais u. Reis lassen sich wegen Mangel an Glutenin nicht zu Brot verbacken.

Klebereiweiß bildet getrocknet eine gelbliche, spröde Masse (Aleuronat), welche zur Darst. von Makkaroni, Diabetikernahrung, als Albuminersatz (Lucin) in der Zeugdruckerei u. als Wienerleim für Schuster dient (S. 542).

2. Zusammengesetzte Eiweißstoffe oder Proteide.

Phosphorproteide, Phosphorglobuline (früher Paranucleoproteide oder Nucleoalbumine genannt) zerfallen durch Hydrolyse usw. zuerst in Globuline (s. oben) u. Paranucleinsäuren (früher Pseudo- oder Parankleine genannt), welche weiter in Eiweißstoffen u. Orthophosphorsäure spaltbar sind; sie bilden den Hauptteil des Protoplasmas, sind Säuren u. daher löslich in schwachalkal. W.; die neutralen Lös. gerinnen nicht beim Kochen, durch MgSO_4 werden sie gefällt.

Zu erwähnen sind Vitellin im Eigelb, Froscheiern, Pflanzensamen, ferner Gallenmucin in der Rindergalle, Opalisin in der Frauenmilch, Ichthulin in den Fischeiern u. Helicoproteid in *Helix pomatia*, beide neben Paranucleinsäuren auch Hexosen abspaltend.

Casein, in der Milch als Caseincalcium, wird beim Erhitzen seiner Lös. auf 130° gefällt, bei gew. Temp. durch Labferment oder Säuren.

Fügt man zu Milch einige Tropfen Säure oder etwas Labferment (S. 622), so scheidet sich zugleich mit dem Casein alles Fett ab (Quark, Topfen, gekäste Milch, woraus durch einen Fäulnisvorgang Käse dargestellt wird) u. in Lös. bleiben Milchzucker, Albumin u. die Salze; diese Lös. heißt süße Molke (Serum Lactis). Läßt man Milch länger stehen, so gerinnt sie gleichfalls, indem durch Milchsäurebazillen aus dem Milchzucker Milchsäure entsteht (Sauer Milch); die abfiltrierte Lös. heißt saure Molke.

Casein, mit gelöschtem Kalk gemischt, dient als Porzellankitt u. gibt mit vielen Mineralfarben wetterbeständige Anstrichfarben (Caseinfarben); mit Formaldehyd gibt es eine zelluloidähnliche Masse, den Galalith (S. 396).

Phosphornucleoproteide lassen sich durch Hydrolyse zuerst spalten in Eiweißstoffe (meist Protamine u. Histone) u. Nucleinsäuren Pepsin spaltet

sie zu Nuclein, einem Gemenge von Eiweiß u. Nucleinsäuren (S. 587); sie sind schwache Säuren, fast unl. in W., verd. Säuren, neutralen Salzlös., leichtl. in verd. Alkalilaugen u. daraus durch Säuren wieder fällbar.

Protaminphosphornucleoproteide, **Nucleoprotamine**, im Sperma vieler Fische, sind spaltbar in Nucleinsäuren u.

Protamine; diese sind starkbas. giftig u. im Gegensatz zu allen anderen Eiweißstoffen schwefelfrei; sie lösen sich in W. u. gerinnen nicht beim Erhitzen dieser Lös.; sie sind die einfachst aufgebauten Eiweißstoffe u. werden durch Hydrolyse zuerst in den Peptonen ähnliche Protone u. dann in Aminosäuren übergeführt; Protamine sind Salmin, $C_{30}H_{57}O_6N_{17}$, aus Lachs- u. Heringsperma Clupein, $C_{30}H_{62}O_9N_{14}$, aus Heringsperma, Sturin, $C_{34}H_{71}O_9N_{17}$, aus Störsperra.

Histonphosphornucleoproteide, **Nucleohistone**, finden sich in den Zellkernen aller Pflanzen u. Tiere, als Globin in den Blutkörperchen, in der Thymusdrüse, Leber, Pankreas usw., u. zerfallen in Nucleinsäuren u.

Histone; diese bas. Spaltlinge stehen in ihren Reaktionen zum Teil den einfachen Eiweißstoffen, zum Teil den Protaminen nahe, sind nebst ihren Salzen leichtl. in W. u. gerinnen beim Erhitzen ihrer Lös. nur auf Zusatz von Salzen; sie fällen andere Eiweißstoffe aus ihren Lös.

Lecithoproteide, **Lecithide** (früher **Lecithalbumine** genannt) sind spaltbar in Eiweißstoffe u. Lecithine, bzw. Phosphatide (S. 444); sie finden sich in allen lebenden Zellen, im Tierreich namentlich in Gehirn- u. Nervensubstanz, Thymusdrüse, Eigelb (7–10 Proz. s. Vitellin S. 615), im Pflanzenreich als Phytovitelline, namentlich in Samen, Knollen, Knospen.

Chromoproteide, **Blutfarbstoffe**, lassen sich zerlegen in das Histonproteid Globin u. den Pyrrolfarbstoff Hämochromogen, bzw. Hämatin (S. 591).

Hämoglobin, der Farbstoff der Venenblutkörperchen, bildet tiefrote Krist., welche in W. gelöst ein charakt. Absorptionsspektrum aus einem dunklen Streifen zeigen (s. unten Oxyhaemoglobin).

Mit Gasen wie O, H_2S , CO, CO_2 , NO, C_2H_2 , HCN gibt es Verb.; leitet man durch eine Lös. von Oxyhämoglobin (oder von Arterienblut) die erwähnten Gase, so verdrängen sie den O u. verbinden sich mit dem Hämoglobin; leitet man durch die nun entstandenen Verb. wiederum O, so wird nur Kohlendioxydhämoglobin wieder in Oxyhämoglobin verwandelt; hierauf beruht die Giftwirkung dieser Gase, indem sie Hämoglobin binden u. so unfähig machen, dem Organismus weiterhin O zuzuführen.

Oxyhämoglobin, der Farbstoff der Arterienblutkörperchen, bildet blutrote Krist., welche in W. gelöst ein charakt. Absorptionsspektrum aus zwei Streifen zeigen; setzt man zur Lös. ein Reduktionsmittel, so wird deren Farbe dunkler, beide Absorptionsstreifen verschwinden u. der für Hämoglobin charakt. einzige breite Streifen tritt auf (Unterscheid. von dem ebenfalls zwei Absorptionsstreifen zeigenden Kohlenoxydhämoglobin S. 230).

Methämoglobin, dem Oxyhämoglobin ähnlich, aber den Sauerstoff fester gebunden enthaltend (S. 591), entsteht aus Oxyhämoglobin oder Hämoglobin durch vorsichtige Oxydation, sowie als erstes Produkt der Einw. von Säuren oder Basen, u. findet sich bei vielen Vergiftungen im Harn u. Blut.

Das Absorptionsspektrum der braunen wäss. Lös. zeigt einen Streifen u. geht durch Reduktion in das des Hämochromogens über (S. 591).

Glykoproteide sind spaltbar in Eiweißstoffe u. die Kohlenhydratderivate Glykosamin oder Chondroitinschwefelsäure (S. 617); sie sind unl. in W. u. haben Säurecharakter; auch die Phosphornucleoproteide enthalten in ihren Nucleinsäuren eine Pentose oder Hexose, sind also zugleich Glykoproteide.

Mucine sind spaltbar in Eiweißstoffe u. Glukosamin, bzw. Glukosaminschwefelsäure (Mucitinschwefelsäure); sie sind die von Epithelzellen sezernierten Schleimstoffe u. bedingen als kolloide Lös. den Charakter tierischer, schleimiger Flüss.; ihre Lös. werden durch Erhitzen nicht koaguliert; durch Essigsäure werden sie gefällt u. sind, im Gegensatz zu allen anderen Eiweißstoffen, unl. im Überschuß der Essigsäure.

Sie finden sich in vielen Sekreten u. Exkreten (Menschengalle, Speichel,

Schleim, Synovia, Faeces, Harn usw.), im Bindegewebe, in allen Drüsenorganen, in den niederen Tieren, meist gebunden an Eiweiß als Mucinogene; man unterscheidet Schnecken-, Sehnen-, Submaxillarismucin usw.

Mucioide (Mucinoide), ebenfalls spaltbar in Eiweiß u. Glukosamin, sind durch Essigsäure aus ihren Lös. nicht fällbar. Sie finden sich gelöst im Blutserum, Eiereiweiß (Ovomucoid), als Ascitesmucoid u. Pseudomucin (Para- oder Metalbumin) in der Ascites- u. Ovarialcystenflüss., oder in tier. Geweben, z. B. in Krebsgeschwülsten (Collomucoid), im Glaskörper der Augen (Hyalomucoid).

Chondroglykoproteide, sind spaltbar in Eiweißstoffe u. Chondroitinschwefelsäure (S. 457); sie finden sich als amyloide Substanz, irreführend auch Amyloid genannt (s. S. 457), das nur pathol. in versch. Organen (Milz, Niere, Leber usw.) vorkommt; es färbt sich, abweichend von den anderen Eiweißstoffen, mit Jodlös. rötlich, mit Jodlös. + H_2SO_4 violett bis blau (analog der Zellulose, s. Pergamentpapier S. 461), woher sein Name rührt.

Ferner gehören hierher die wegen einiger Eigensch. früher als Mucioide betrachtete Verb., nämlich Chondromucoid in den Knorpeln, Osseomucioide in den Knochen, Tendomucoid in den Sehnen.

3. Gerüsteiweißstoffe oder Proteinoide.

Proteinoide oder Albuminoide finden sich im Tierreich als org. Grundlage der Gerüstgewebe u. Schutzgebilde der Haut.

Sie sind unl. in W. u. Salzlös. u. auch meist in verd. Säuren u. Basen; gegen eiweißverdauende Fermente u. chem. Eingriffe sind sie widerstandsfähiger wie andere Eiweißstoffe u. geben nur zum Teil deren Reaktionen.

Hyalogene heißen in manchen niederen Tieren als Stützsubstanzen verbreitete, wenig bekannte Stoffe, spaltbar in Eiweißstoffe u. Hyaline, die anscheinend Chondroitinderivate sind (S. 457).

Skeletine bilden ebenfalls die Gerüstsubstanz mancher niederer Tiere, z. B. Spongine, eine Jodeiweißverb., das Gerüst des Badeschwamms, Conchiolin, das Gerüst der Muscheln, Cornein (Gorgonin), das Gerüst der Korallen.

Byssussubstanz aus dem Byssus (Fäden best. Muschelarten) abgeleitet u. Fibroin u. Sericin (Seidenleim), die Hauptbestandteile der Seidenfäden, schließen sich in ihren chem. Eigensch. hier an; beim Kochen mit verd. Säuren liefert Fibroin Glykokoll u. Tyrosin (S. 457), Sericin aber Leucin u. Serin (s. Abbauprodukte S. 620).

Collagen, leimgebende Substanz, bildet den Hauptbestandteil des leimgebenden Gewebes der Haut, Bindegewebsfibrillen, des Knochengewebes (hier Oss ein genannt), der Knorpelsubstanz (hier, gemengt mit Chondromucoid u. Chondroitinschwefelsäure, Chondrin oder Chondrigen genannt), der Hausenblase usw.; es wird von Trypsin nicht angegriffen; die leimgebenden Gewebe werden durch Gerbsäure usw. gegerbt, d. h. in Leder verwandelt (S. 532).

Glutin, Leim, entsteht durch Hydrolyse des Kollagens, ist rein farblos, durchsichtig, amorph, in kaltem W. quellend, in heißem W., verd. Säuren u. Basen lösl.; die wäss. Lös. wird durch Bleiessig oder Alaun nicht gefällt, aber durch Gerbsäuren; ihre konz. wäss. Lös. erstarrt beim Erkalten gallertig.

Kocht man die Lösung länger, so verliert sie die Fähigkeit zu erstarren, da das Glutin in Glutosen (Gelatosen) u. Glutinpeptone (den Albumosen u. Peptonen analoge Verb., S. 619) übergeht.

Unreines Glutin heißt Tischlerleim (Colla) u. wird durch Auskochen von Hautabfällen erhalten; durch Mischen von Leimlös. mit HCl, Essigsäure, erhält man sog. flüss. Leim, Syndetikon ist eine Lös. von Leim u. Calciumsaccharat (S. 458) in W.

Gelatine, Gelatina animalis, *Gelatina alba, aus Knorpeln junger Tiere, besteht vorwiegend aus Glutin, das gelatiniert, aber nicht klebt; Leim besteht namentlich aus Glutosen, welche Klebekraft haben.

Keratin, Hornstoff, ist der Hauptbestandteil des Fischbeins, der Horngewebe, Epidermis, Nägel (Klauen, Hufe), Haare (Federn, Stacheln), Hörner.

Werden diese feingepulvert nacheinander mit kochendem W., Wg., Ä. u. Pepsinsalzsäure behandelt, so bleibt Keratin übrig; dasselbe fault nicht, verbrennt mit charakt. Geruche, löst sich in Ammoniak, Alkalilauge u. kochender Essigsäure, wird von Pepsin oder Trypsin nicht angegriffen; sein Schwefel ist zum Teil so lose gebunden, daß keratinhaltige Gewebe durch Blei u. Silbersalze geschwärzt werden, indem sich Sulfide bilden (Haarfärbung).

Elastin, ein elastisches Gewebe höherer Tiere, bleibt beim aufeinanderfolgenden Kochen derselben mit verd. Alkalilauge, Essigsäure, Salzsäure, Wg., Ä., W., als gelbweißes Pulver zurück, lösl. in warmer konz. HCl u. HNO₃.

4. Denaturierte Eiweißstoffe oder Deproteine.

Aus den natürlichen (nativen oder genuinen) Eiweißstoffen, bzw. aus deren Lös., entstehen zuerst, durch Erhitzen, Füllen mit Schwermetallsalzen, Stehenlassen mit Wg. vorsichtige Oxydation, namentlich aber durch Hydrolyse (d. h. durch Einw. von Fermenten, von überhitztem Wasserdampf, Erwärmen mit verd. Säuren oder Basen) ohne tiefgehendere Spaltung der Eiweißmol. (als Zwischenprodukte vor dem weiteren Abbau in Aminosäuren) die denaturierten Eiweißstoffe; dieselben haben andere Eigensch. wie ihre Stammverb. u. sind nicht mehr in diese zurückführbar.

Durch überhitzten Wasserdampf entstehen je nach der Temp. usw. Atmidalbumine, die zwischen den Albumosen u. Eiweißstoffen stehen, dann Atmidalbumosen, dann Peptone u. schließlich Aminosäuren.

Durch gelinde Oxydation entsteht Oxyprotsulfonsäure u. dann Peroxyprotsäure, mit H₂O₂ entsteht Oxyprotein, ebenfalls eine Säure; mit HNO₃ entstehen gelbe Nitroderivate (Xanthoproteine); alle zeigen noch manche Eigensch. der Eiweißstoffe.

Durch stärkere Oxydation entstehen flüchtige Fettsäuren, Oxal- u. Bernsteinsäure, Guanidin usw.

Durch verd. Säuren oder Basen entstehen die Acidalbumine (Syntonine) oder Alkalialbuminate (Albuminate) als Salze der zuerst sich bildenden denaturierten Eiweißstoffe, die auch als Salze der Protalbin- u. Lysalbinsäure betrachtet werden (s. unten); bei längerer Einw. von Säuren entstehen Kyrine, welche Polypeptide sind.

Durch das Enzym Pepsin des Magensaftes (also bei der Verdauung S. 621) geben die Eiweißstoffe Proteosen (Albumosen u. Peptone).

Durch das Enzym Trypsin des Pankreas entstehen Proteosen, dann Peptide u. schließlich Aminosäuren; beim normalen Stoffwechsel verlassen verdauliche Eiweißstoffe den Tierkörper als Harnstoff, CO₂ u. H₂O.

Bei der Verdauung durch Pepsin u. Trypsin entstehen auch zwischen Eiweißstoffen u. Proteosen stehende Verb., z. B. Antialbumid, Antipeptone u. Plasteine, bei der Einw. von Alkalilauge Salze der Protalbin- u. Lysalbinsäure genannten Zwischenprodukte.

Ferner finden sich solche Zwischenprodukte im Fleischextrakt als Fleischsäure (dem Spaltprodukt der Phosphorfleischsäure, einem aus Phosphornucleoproteiden erhaltenen Nuclein S. 616), im normalen Harn als Oxyprotein-säure (in die einfacheren Eiweißstoffe Uroprot- u. Uroferrinsäure spaltbar) u. als Carniferrin in den Muskeln.

Durch Erhitzen der neutralen oder schwachsauren wäss. Lös., oder durch Einw. best. Enzyme (S. 621), oder durch Füllen mit Wg., verd. Säuren, Schwermetallsalzen usw., entstehen ohne Spaltung der Eiweißmolekel die koagulierten Eiweißstoffe; aus ihren Lös. in Neutralsalzen bei gew. Temp. so ausgefallte Eiweißstoffe sind nicht denaturiert, also reversibel; dieselben sind unl. in W., Salzlös., verd. Säuren u. Basen u. bilden getrocknet farblose oder gelbe hornartige Massen.

Fibrine scheiden sich durch Einw. best. Enzyme aus ihren Lös. ab.

Tierfibrin, Faserstoff, bildet sich beim Austritt der Lös. des Fibrinogens (z. B. des Blutes) aus dem Tierkörper, wodurch die Lös. gerinnen; die Gerinnung wird anscheinend bewirkt durch das im Blut enthaltene Parathrombin, welches an der Luft, unter Mitwirkung der Ca-Salze des Blutes usw.

in Thrombin (Thrombase) übergeht; dieses eigentliche Fibrinferment zerlegt das Fibrinogen in festes Fibrin u. gelöst bleibendes Fibringlobulin (S. 615).

Myogenfibrin u. Myosinfibrin sind die aus den Lös. der Muskel-eiweißstoffe Myogen u. Myosin (S. 614) sich abscheidenden festen Eiweißstoffe (Eintritt der Totenstarre), deren Bild. ein unbekanntes Ferment veranlaßt.

Proteosen. Eiweißstoffe werden von Pepsin (ausgenommen Fibrin, Keratin, Amyloid, Nukleine, Protamine) oder von Trypsin (ausgenommen Keratin u. Kollagen) zuerst in einfacher konstit. Proteosen, d. h. in Albumosen, u. dann in schwefelfreie Peptone, verwandelt; beide entstehen auch als Zwischenprodukte bei der Fäulnis der Eiweißstoffe u. bei deren Behandlung mit starken Basen (S. 618).

Albumosen, Hemialbumosen, Propeptone, sind die bei der Verdauung entstehenden, in W. lösl. Abbauprodukte zwischen den Eiweißstoffen u. den Peptonen (s. unten); sie finden sich daher nebst Peptonen im Magen u. Darm u. auch im patholog. Harn; ihre Lös. gerinnen nicht beim Kochen, wodurch sie nebst den Peptonen von den andern Eiweißstoffen getrennt werden, worauf aus der Proteosenlös. alle Albumosen durch Sättigen mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gefällt werden (S. 614₃).

Primäre Albumosen (Proto-, Hetero-, Dysalbumosen) werden gefällt durch CuSO_4 , HNO_3 , $\text{K}_4\text{FeC}_6\text{N}_6 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$; die Fällungen verschwinden beim Erwärmen, treten aber beim Erkalten wieder auf.

Sekundäre Albumosen (Deuteroalbumosen) entstehen aus primären Albumosen; sie werden von CuSO_4 , HNO_3 usw. nicht gefällt.

Peptone sind komplizierte Gemische versch. Polypeptide; Peptone aus Histonen heißen Histo-peptone, aus den Protaminen Protone, die mit Pepsin erhaltenen Pepsin-peptone usw.; sie unterscheiden sich von allen andern Eiweißstoffen durch folgende Reaktionen: a. Sie lösen sich in W. in jedem Verhältnisse, die Lös. gerinnen nicht beim Kochen (s. „Albumosen“). b. Ihre Lös. diffundieren durch Membrane. c. Ihre Lös. werden weder gefällt durch $\text{K}_4\text{FeC}_6\text{N}_6 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, noch durch Säuren oder Alkalien, noch durch Essigsäure u. Neutralsalze, noch durch Sättigen mit Ammoniumsulfat; durch die letztere Methode werden alle andern Eiweißstoffe von den Peptonen getrennt. d. Sie werden in der von andern Eiweißstoffen befreiten Lös. erkannt durch die Biuretreaktion (S. 435) sowie durch ihre Fällbarkeit mit den Alkaloidreagenzien (S. 605).

5. Giftige Eiweißstoffe oder Toxoproteine.

In manchen lebenden Pflanzen u. Tieren finden sich Stoffe, welche sich einerseits den Eiweißstoffen, andererseits den Enzymen anschließen, dabei aber mehr oder minder giftig sind u. daher Toxoproteine (fälschlich auch Toxalbumine) heißen.

Die Giftigkeit ist wohl meist durch Ptomaine oder Toxine bewirkt, deren Trennung noch nicht gelungen ist (S. 620).

Zu erwähnen sind Abrin in den Jequiritysamen, Crotin in den Croton-samen, Ricin in den Ricinussamen, Lupinotoxin zuweilen in den Lupinen, Robin in der Robiniarinde, das Gift der Schlangen, Spinnen, Fische usw., ferner die Protamine (S. 616), die Toxoproteine im Blutserum u. in den Bakteriensekretan (S. 624).

Auch artfremdes Eiweiß ist ein Gift für jeden Warmblüter, wenn es direkt in die Blutbahn eingeführt wird, an das sich aber Tiere durch allmähliche Zuführung gewöhnen; das Blutserum so behandelter Tiere besitzt die Eigensch. mit Lös., welche denselben Eiweißstoff enthalten, der ihrem Blut einverleibt wurde, eine Fällung zu geben; z. B. fällt Blutserum von mit Kuhmilch behandelten Tieren nur das Serum der Kuhmilch, nicht aber das Serum anderer Milcharten; Blutserum von mit Menschenblut behandelten Tieren fällt nur Menschenblut, Blutserum von mit Pferdeblut behandelten Tieren fällt nur den wäss. Auszug von Pferdefleisch usw. (Biologischer Nachweis versch. Blutarten nebeneinander, von Menschenblut, von Pferdefleisch in Wurstwaren usw.).

6. Abbauprodukte der Eiweißstoffe.

Eiweißstoffe können, außer in die einfacher konstit. Proteosen, auch in ihre einfacheren Bausteine, die Aminosäuren, gespalten werden durch längere Hydrolyse (S. 618); die hierbei erhaltene Verb., welche nicht Aminosäuren sind, entstehen durch deren Zerfall (S. 613).

Durch Hefepilze entstehen Aminosäuren u. dann aus diesen unter Abspaltung von CO_2 u. NH_3 , Alkohole (Fuselöle, s. S. 389).

Durch Fäulnisbakterien entstehen Proteosen u. hierauf Aminosäuren, welche aber weiter zerlegt werden, indem unter NH_3 -Abspaltung Fettsäuren u. zykl. Säuren entstehen u. andererseits durch Abspaltung von CO Ptomaine, häufig auch Skatol, Indol, Phenole, Methylmercaptan, Amine.

Gewisse pathogene Bakterien erzeugen giftige Eiweißstoffe (S. 619).

Aminosäuren, die als Bausteine der Eiweißmol. aus denselben abspaltbar sind, jedoch aus jedem einzelnen Eiweißstoff in versch. Mengen u. die voneinander durch die Estermethode trennbar sind (S. 411,5), sind folgende:

1. Aliph. Monaminosäuren: Aminoessigsäure (Glykokoll), Amino-propionsäure (Alanin), Oxyaminopropionsäure (Serin), Aminobuttersäure, Aminovaleriansäure (Valin), Aminocaprinsäure (Leucin), Aminobrensteinsäure (Asparaginsäure), Aminobrenzweinsäure (Glutaminsäure), ferner Aminothio-milchsäure (Cystein, bzw. Cystin) der schwefelhaltige Anteil der Eiweißstoffe.

2. Aliph. Diaminosäuren: Diaminocaprinsäure (Lysin), Diamino-essigsäure, Diaminovaleriansäure (Ornithin), Diaminoadipinsäure, Diamino-brensteinsäure, Diaminobrenzweinsäure, Guanidinaminovaleriansäure (Arginin).

3. Zykl. Aminosäuren: Phenylaminopropionsäure, Oxyphenylamino-propionsäure (Tyrosin), Phenylaminoessigsäure (Phenylalanin).

4. Heterozykl. Aminosäuren: Indolaminopropionsäure (Tryptophan), Imidazolaminopropionsäure (Histidin, S. 593).

5. Hydroheterozykl. Aminosäuren: Pyrrolidincarbonsäure (Prolin), Oxy-pyrrolidincarbonsäure (Oxyprolin, S. 590).

Ptomaine, Septicine, Ptomaine, Fäulnisbasen nennt man eine Anzahl bas. stickstoffhaltiger org. Verb., welche, meist giftig, sich durch Mikroorganismen aus in faulendem Eiweiß zuerst auftretenden Aminosäuren (also auch in Leichen, ptoma, Leichnam) bilden können.

Viele Ptomaine sind giftig u. heißen dann Toxine; aus ihren Lös. werden sie durch dieselben Reagenzien gefällt wie die Alkaloide (s. diese).

Da gewisse Eiweißstoffe u. andere Verb. ähnliche Farbenreaktionen wie Alkaloide geben, so können diese auch mit unreinen Ptomainen entstehen, weshalb man glaubte, daß den Ptomainen die Reaktionen der Alkaloide zukämen u. sie daher „Fäulnis- oder Leichenalkaloide“ nannte.

Ptomaine sind nach ihrer Konst. Amine, Diamine, Ammoniumbasen, Guanidin- u. Pyridinderivate, zum Teil aber noch unbekannter Konst.; einige sind flüss. u. flüchtig, andere nicht flüchtig, flüssig oder kristallisierbar.

Hierher gehören Methylguanidin u. Betain, dann die Ammoniumbasen Neurin u. Muscarin, die Diamine Neuridin, Cadaverin, Saprin.

Ptomaine unbekannter Konst. sind Marcitin, $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{N}_3$, Putrin $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$, Viridinin, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ u. Sepsin, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$, das Hauptgift faulender Tierstoffe, ferner Mydatoxin, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, u. Mydin, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}$, aus gefaultem Fleisch, Gadinin, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, aus gefaulten Fischen, Mytili-toxin, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, aus giftigen Miesmuscheln, Wurst- u. Käsegift, Pyo-cyanin, $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$, die Ursache der Blaufärbung faulen Eiters usw.

Leukomaine sind ungiftige, den Hormonen nahestehende, bas. Stoffe, welche als Zersetzungsprodukte des Eiweißes im lebenden Tierkörper entstehen.

Toxine sind starkgiftige, wenig gekannte Verb., welche wahrscheinlich als Zersetzungsprodukte von Eiweißstoffen im lebenden Tierkörper entstehen; manche enthalten Eiweiß, anscheinend aber nur als Beimengung u. sind wahrscheinlich auch die wirksamen Anteile der Toxoproteine; im Tierkörper eingeführt bewirkt jedes Toxin die Bild. eines best. Gegengiftes oder Antitoxins.

Toxine sind z. B. Anthracin aus Milzbrandbazillen, Tetanin,

$C_{12}H_{20}O_4N_2$, u. Tetanotoxin, $C_6H_{11}N$, aus Tetanusbazillen, Typhotoxin, $C_7H_{17}O_2N$, aus Typhusbazillen, Samandrin, $C_{24}H_{41}O_2N$, das Gift des Salamanders, Bufotoxin, $C_{40}H_{62}O_{11}N_4$, das Gift der Kröten (S. 561).

Die meisten Toxine werden durch Verdauungsenzyme zerstört, u. auch durch höhere Temp., Säuren, Basen, jedoch kann ein Toxin, das seine Giftigkeit verloren hat, noch die Bild. von Antitoxinen bewirken (S. 624).

7. Enzyme.

Enzyme sind rein nicht bekannt (S. 354); sie geben die Reaktionen der Eiweißstoffe, die aber anscheinend nur schwer trennbar sind, denn das Enzym Peroxydase ist als das N-haltige Glykosid einer Pentose u. Hexose erkannt.

Sie sind in schwach saurem oder schwach alkalischem W., sowie in Glycerin leichtlös. Pulver, welche aus ihren Lös. nicht durch Kochen, hingegen durch Wg. oder Sättigen mit Ammoniumsulfat gefällt werden.

Ihre Lös. verlieren die Wirkung meist schon bei 80°, sämtliche bei 100°; trocken können manche über 100° erhitzt werden, ohne ihre Wirkung einzubüßen; am besten wirken sie bei 35° bis 40°; manche wirken nur in Gegenwart eines best. anderen Stoffes (Coferments, s. Pepsin).

Gelöste Enzyme werden ausgefällt, wozu auch das Mitreißen dient (S. 263); in Zellen eingeschlossene Enzyme werden mit W. oder Glycerin in Lös. gebracht, wobei die Zellwandungen öfters durch Verreiben mit Quarzsand zerrissen u. dann die Massen mit sehr starkem Druck ausgepreßt werden.

Eiweißspaltende Enzyme, auch proteolytische Enzyme genannt, sind: Pepsin (*Pepsinum), im Magensaft, wirkt nur bei Gegenwart best. Säuren, namentlich HCl; eine solche Lös. ist *Vinum Pepsini.

Trypsin, Pankreatin, im Pankreassaft, ist am wirksamsten in schwach alkalischen Flüss. (0,2–0,3 Proz. Na_2CO_3); die Eiweißspaltung geht damit meistens weiter wie mit Pepsin, also zur Bild. von Aminosäuren.

Erepsin, im Dünndarm, spaltet Casein, Albumosen, Peptide, Peptone in Aminosäuren; Papain (Papajotin) im Saft des Melonenbaums, Ingluvin im Hühnerkropf spalten in alkal. Lös. nur soweit wie Pepsin.

Autolytische Fermente, in der Leber u. anderen Organen, bewirken deren Selbstverdauung, wenn man sie verrieben bei Körpertemp. stehen läßt. **Kohlenhydrate spaltende Enzyme**, auch diastatische, saccharifizierende, amylolytische Enzyme genannt, sind:

Diastase, Amylase, führt Stärke in Dextrine u. Maltose über (S. 460); sie finden sich in allen Pflanzen (vegetabilische Diastase), in vielen Organen aller Tiere (animalische Diastase), hauptsächlich im Pankreassaft (Pankreasdiastase, Amylopsin), u. Speichel (Ptyalin).

Inulase spaltet Inulin (S. 463) in Lävulose, findet sich in manchen Pflanzen statt Diastase; Cellulase spaltet Cellulose in Hexosen usw., findet sich in vielen keimenden Pflanzen, vereinzelt im Tierreich.

Invertase (Sucrase, Invertin), in vielen Pflanzen, in der Hefe, im Dünndarm, spaltet Rohrzucker in Dextrose u. Lävulose.

Glucose in gekeimten Gerstenkörnern spaltet Maltose in d-Glukose. Maltase, in Hefearten, im Dünndarm, Pankreas, Blutserum usw., spaltet Maltose (S. 460) in d-Glukose; Lactase, in Saccharomyces-, Kefir- u. Tyrokolapilzen, im Dünndarm, spaltet Milchzucker in Glukose u. Galaktose (S. 459); Trehalase, in Aspergillus niger, spaltet Trehalose (S. 460).

Zymase, die Alkoholgärung bewirkend (S. 355), findet sich in den Hefezellen; auch in tierischen Zellen finden sich zymaseähnliche Enzyme.

Glykoside spaltende Enzyme sind Ptyalin (s. oben), dann Emulsin (Synaptase) in den süßen u. bitteren Mandeln, das die Glykoside Amygdalin u. Salicin zerlegt (S. 465), ferner Myrosin, im Samen des weißen u. schwarzen Senfs, das Glykosid myronsaures Kalium (Sinigrin) spaltend (S. 467).

Glyceride spaltende Enzyme sind Lipase (Steapsin, Steaptase) im Pankreas- u. Magensaft u. in einigen Pflanzensamen (s. S. 443) u. Esterase, die Glyceride niederer Fettsäuren spaltend.

Eiweiß koagulierende Enzyme (Koagulasen), sind: Pectase, in fleischigen

Früchten, macht deren ausgepreßten Saft erstarren; Fibrinferment (Trombin, Thrombase), die Blutgerinnung bewirkend (S. 619).

Labferment, Chymosin, die Gerinnung neutraler Caseinlös. (z. B. der Milch) bewirkend, findet sich im Magensaft des Menschen, Kalbes u. Schafes, auch in versch. Pflanzen u. findet Anw. als Naturlab (Auszug des Labmagens mit verd. Salzlös.), Labessenz, Liquor seriparius (dieselbe Lös. mit Borsäure versetzt), Labpulver (durch Sättigen mit NaCl aus der Salzlös. gefällt).

Oxydierende Enzyme in den Crustaceen, in der Leber, Milz, Niere, vielen Pflanzensäften (des Meerrettigs usw.), sind Peroxydasen, welche nur bei Anwesenheit von Superoxyden oxydieren oder Oxydasen, welche schon bei Gegenwart von Luft oxydieren.

Laccase, im Saft des japan. Lackbaums, u. derselben nahestehende Oxydasen sind in den Pflanzen sehr verbreitet.

Tyrosinase, in Pilzen, Dahlia- u. Kartoffelknollen, Krebsen, Insekten usw., oxydiert Tyrosin (S. 529) u. andere cykl. Verb. (Dunkelwerden von Pflanzensäften, angeschnittenen Pflanzen, Früchten (S. 531).

Reduzierende Enzyme (Reductasen) bewirken Reduktionsvorgänge, kommen in vielen Pflanzen u. Tieren vor. Katalasen, im Pflanzen- u. Tierreich sehr verbreitet, machen aus Superoxyden, z. B. aus H_2O_2 , Sauerstoff frei.

Versch. Enzyme. Amidasen, Ureasen, finden sich in den Pilzen, welche Hargärung hervorbringen.

Nucleasen, in der Milch, Pankreas- u. Thymusdrüse, einigen Bakterien, bewirken den Abbau der Nucleinsäuren (S. 587); man unterscheidet Nucleinasen, welche Polynucleotide in Mononucleotide spalten, Nucleotidasen, welche Mononucleotide in Nucleoside + H_3PO_4 spalten, u. Nucleosidasen, welche Nucleoside in ihre Basen u. Zucker u. Eiweiß spalten.

Carboxylasen, in vielen Tieren u. Pflanzen, namentlich in der Hefe, spaltet Ketonensäuren in Aldehyde u. Ketone.

Arginase, in Leber, Niere, spaltet Arginin (S. 436), Gummase, in gummiführenden Harzen, steht zur Gummibildung in Beziehung.

Hirudin, in den Blutegeln, verhindert die Gerinnung des Blutes.

Opsonine, im normalen Blut, fördern die Angreifbarkeit pathogener Bakterien durch Phagoocyten (weiße Blutkörperchen).

Hormone (hormon das Antreibende) sind Stoffwechselprodukte tierischer Organe, die durch das Blut in ein anderes Organ geführt, erst dort wirken; sie sind die wirksamsten Bestandteile vieler Organpräparate (S. 624), sind aber nicht stets Enzyme, z. B. Adrenalin in der Nebenniere, Secretin in der Dünndarmschleimhaut, Hormone sind auch die unbekannteren Verb. in den Sexualdrüsen, welche das Wachstum des Bartes u. der Brüste veranlassen.

Biokatalysatoren, irreführend Vitamine oder Nutramine genannt, trotzdem sie keine Amine sind, heißen eine Anzahl wenig bekannter Stoffe, welche sich in geringer Menge in best. Nährstoffen der Tierwelt finden u. bei deren Mangel best. Krankheiten (Avitaminosen) auftreten; sie heißen auch Ergänzungsstoffe oder akzessorische Nährstoffe. Vitamine A finden sich in best. Pflanzenfetten, Vitamine B in der Hefe, den Keimen u. der Kleie best. Getreidearten usw., im Tierreich im Eidotter, wenig in der Milch, dem Fleisch u. den Eingeweiden; Vitamine C finden sich in frischen Pflanzenteilen (namentlich der Kreuziferen), den Orangen, Apfelsinen usw. u. heißen auch antiskorbutische Vitamine; ein Vitamine, Phosphatide u. Eiweißstoffe enthaltendes Gemenge findet als Promonta med. Anw., ferner ein Präparat aus Mohrrübensaft als Rubio.

8. Medizinische Eiweißpräparate.

Zahlreiche Eiweißpräparate finden in der Technik Anw., z. B. Leim als Klebstoff, Gelatine in der Photographie, Caseinprodukte als Hornersatz, aus Hefe (bzw. aus dem Kühlschifftrub der Brauereien) mit Formaldehyd erhaltene Massen als Erolith zum Ersatz für Horn u. Hartgummi.

Als Arznei- oder Nährstoffe finden viele mehr oder minder chem. veränderte Eiweißstoffe oder deren Verb. Anw., z. B. nachfolgende:

Albuminpräparate sind die Halogenverb. Brom- u. Jodalbacid, Jodvitin (Lecithinjodeiweiß), Jodolen, Brom- u. Jodeigon; Brom- u. Jodglidine, die Kupferverb. Cupronat, die Silberverb. Novargan, die Eisenverb. Bioson, Ferratin, Ferratose, Ferrogline, Jodferratose; Phosphorsäureverb. sind die Protylene, Wismutverb. Jodomenin, Bismutose, Arsenverb. sind Merlusan, Arsan u. Arsenglidine; eine Gerbsäureverb. ist *Tannalbin, eine Guajacolverb. ist Histosan, eine Ichthyolverb. das Ichthalbin, eine Gallensäureverb. das Ovogal, *Liquor ferri albuminati ist das Natriumferrialbuminat.

Globulinpräparate, aus dem jodhaltigen Thyreoglobulin der Schilddrüse dargestellt, sind Thyroiodin, Thyraden, Jodothyryn (Thyroxin s. S. 600).

Phosphoproteinpräparate sind Caseinammonium (Eucasin), Caseinnatrium (Nutrose), Caseineisen (Bioson), Caseinsilber (Argonin), Caseincalcium (Larosan), Caseincalciumphosphat (Tricalcol), Aluminiumcaseintannat (Noventerol), Oxychlorcaseintannat (Tannyl), Caseinsilbertannat (Tannargentan, Tannargan).

Hefe findet getrocknet Anw. als Nahrungsmittel (Nährhefe), Hefepreparate finden med. Anw. als Fermentin, Furunculin, Faex medicinalis, Levurinose, Biozyme, Hefefett als Cerolin, Hefenucleine als Nuclein u. Nucleol, Neuraton; Hefextrakt dient statt Fleischextrakt als Bios, Ovos, Wuk usw.

Chromoproteinpräparate sind Hämoglobin (Eubiose, Bioferrin, Hämol, Hämatogen, Sanguinal), Hämalbumin, Hämatineiweiß, Hämogallol.

Gerüsteiweißpräparate sind Albargin (Gelatinesilber), Tannocol (Gelatinegerbsäure), Bromocoll u. Tannobromin (Bromgelatinegerbsäure), Glutol (Formaldehydgelatine), Jodospongin (aus Spongin erhalten), CaCl_2 in Gelatine gelöst (Kalzine); Leimkapseln (*Capsulae gelatinosae) u. Keratinkapseln, letztere nur im Dünndarm lösl., dienen zur Umhüllung von Arzneistoffen.

In seine Aminosäuren, namentlich in Cystin, gespaltenes Keratin findet als Humagsolan Anw. als Haarwachsmittel per os.

Proteosenpräparate sind die Albumosesilberverb. Protargol (*Argentum proteinicum), Largin, Argaldin, Hegonon u. Syrgol, Eisenalbumosen sind Eisenpepton, Eisensomatose, Roborin, Eisenmanganpepton, Ferrogen, Lecin, Carniferrin (phosphorfleischsaures Eisen), Romauxan (Albumoseferriphosphat), Quecksilberpepton (Hydrargyrum peptonatum).

Durch teilweise oder ganze Überführung in Albumosen leicht verdaulich gemachte tierische u. pflanzliche Eiweißstoffe (oft aus sonst nicht verwertbaren Produkten hergestellt) dienen als med. Nahrungsmittel; da Peptone bitter schmecken, Albumosen aber geschmacklos sind, finden außer Fleischpeptonen fast nur Albumosenpräparate Anw.

Aus Rückständen der Fleischextrakt darst. wird Sosen u. Tropon hergestellt, aus der abgerahmten Milch Plasmon, Sanatogen, Galaktogen, Milchsomatose, aus Blutserum Protoplasmin, aus Pflanzeneiweiß Glidin, Tutulin, Fortose, Roborat, aus Seefischen Riba, aus Fleisch Somatose, Nutrose; Gluten besteht fast nur aus Aminosäuren.

Serumpräparate heißen künstlich im Tierkörper erzeugte Heilmittel (Serumtherapie) oder Schutzmittel (Immuntherapie) gegen durch Bakterien entstehende Krankheiten.

Es werden Tieren Antigene, d. h. Toxoproteine oder Reinkulturen der betr. Bakterien, in allmählich steigender Menge in die Blutbahn injiziert, worauf mäßig starke Erkrankung der Tiere u. dann deren allmähliche Immunität (Widerstandsfähigkeit gegen die Giftstoffe) eintritt, indem sich im Blut der Tiere neue Toxoproteine (Anti- oder Immunstoffe) bilden, welche die Wirkung der eingeführten Toxoproteine aufheben u. Antitoxine heißen.

Nach mehreren Monaten hat sich das Blut mit genügenden Mengen von Antitoxinen angereichert, worauf den Tieren ein Quantum Blut entzogen wird; die nach dem Gerinnen des Blutes abfiltrierte Flüss. (das Serum) wird sterilisiert u. findet so subkutan oder intravenös med. Anw., z. B. Diphtherieheils Serum (*Serum antidiphthericum), Starrkrampfserum (*Serum antitetanicum), Rotzserum (Malleinum siccum), Cholera-, Typhus-, Syphilisserum.

Gegen Pocken findet der Inhalt der Kuhpockenpusteln, gegen Tollwut Aufschwemmungen des Rückenmarcks wutkranker Tiere Anw.; auch normales Blut hat bakterienfeindliche Eigensch., indem es Bakterien auflöst, was die wenig gekannten Alexine (alexo wehre ab) desselben bewirken sollen.

Wie durch Bakteriengifte kann durch Einverleibung vieler Tier- u. Pflanzengifte ein Antitoxine enthaltendes Heilserum dargestellt werden z. B. aus Schlangengift das Antivenin, aus den giftigen Jequiritisamen das Jequiritol, aus den Pollenkörnern der Gräser das Heufieberserum Pollantin.

Bakteriensekretpräparate. Aus dem Nährboden von manchen Reinkulturen pathogener Bakterien können Lös. von deren Toxoproteinen gewonnen werden, welche sterilisiert direkte subkutane oder intravenöse Anw. finden, z. B. aus den Tuberkelbazillen Tuberkulin (*Tuberculinum Koch, Alt-tuberkulin), Tuberkulacidin, Toxomuroid, aus den Typhusbazillen, Thyphin usw.

Auch Emulsionen lebender oder abgestorbener pathogener Bakterien finden direkt als Vakzine, d. h. als Impfstoff, med. Anw., z. B. Staphylokokkenvakzine als Opsonogen u. Leukogen, Gonokokkenvakzine als Antigonserum (Antigon ist hingegen Albargin, S. 623), Typhusvakzine usw.

Organpräparate. Die Anw. versch. tierischer, namentlich drüsiger Organe als Heilmittel (Organo- oder Opothérapie) findet per os statt in der Form der getrockneten u. gepulverten Organe oder der flüss. sterilisierten Auszüge derselben mit Glycerin usw., bzw. der bei niederer Temp. zur Trockne verdampften Auszüge oder von Verb. derselben mit Tannin, Salicylsäure usw.

Ihre Wirkung beruht meist auf Enzymen (S. 621) oder Hormonen (S. 622), die fest an Eiweiß gebunden sind, doch sind vereinzelt eiweißfreie Verb. als wirksame Stoffe isoliert worden, z. B. aus Nebennieren das Adrenalin (S. 524), aus dem Dünndarm das Secretin (S. 622), aus der Thymusdrüse das Thymin (S. 587), aus den Hoden das Spermin (S. 587), aus der Gehirnrinde das Cerebrin (S. 583), aus dem Hirnanhang das Oxyphenyläthylen (S. 621), aus dem Magensaft das Pepsin (S. 621), aus dem Pankreas das Pankreatin (Trypsin S. 621).

Wichtige Organpräparate sind Heparon, Heparoden, Hepatin, aus Leber. Hypophysen u. Pitruitin aus Gehirnanhang, Hormonal u. Lien aus Milz, Medulladen aus Knochenmark, Optone aus innersekretorischen Organen, Oophorin, Ovaraden, Ovariin u. Systemensin aus Eierstöcken, Reniin u. Renaden aus Nieren, Renoforn aus Nebennieren, jodhaltiges Thyrojodin, Thyreogen, Thyreoidin aus der Schilddrüse usw. (S. 623).

geführt
N
bei der
z. B. M
N
bei die
I
den de
phosph
N
an die
sonder
werden
folge d
a = a
a = a
α = A
- s. c
ter.
Abbrer
Abient
Abklin
Abklin
Abklin
Abkōn
Abrasi
Abrast
Abrau
Abrin
Absch
179.
Absint
Absint
Absorp
- d.
- opt
- ph
Absorp
- der
- ko
Abspa
Abwäs
Acetal
Acetal
Acet-a
-an
-an
Acetat
Acet-e
-ess
Acetal
Acetin
Acetof
Acetol
A