

WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

~~1~~
L. inw. ~~26~~

ENK JUN.

HEMIE



SAMMLUNG GÜSCHEN BAND 38

Sammlung Götschen

Unser heutiges Wissen in kurzen,
klaren, allgemeinverständlichen
Einzeldarstellungen

Zweck und Ziel der „Sammlung Götschen“ ist, in Einzeldarstellungen eine klare, leichtverständliche und übersichtliche Einführung in sämtliche Gebiete der Wissenschaft und Technik zu geben; in engem Rahmen, auf streng wissenschaftlicher Grundlage und unter Berücksichtigung des neuesten Standes der Forschung bearbeitet, soll jedes Bändchen zuverlässige Belehrung bieten. Jedes einzelne Gebiet ist in sich geschlossen dargestellt, aber dennoch stehen alle Bändchen in innerem Zusammenhange miteinander, so daß das Ganze, wenn es vollendet vorliegt, eine einheitliche, systematische Darstellung unseres gesamten Wissens bilden dürfte

Jeder Band in Leinen geb. RM 1.62

© Biblioteka Politechniki Krakowskiej re

D 5,



100000298048

26

SAMMLUNG GÖSCHEN BAND 38

ORGANISCHE CHEMIE

Von

Dr. Wilhelm Schlenk jun.

in Mannheim

Zweite, verbesserte Auflage

Mit 17 Figuren



WALTER DE GRUYTER & CO

vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung · J. Guttentag, Verlags-
buchhandlung · Georg Reimer · Karl J. Trübner · Veit & Comp.

Berlin 1939

By 2
b8.

Alle Rechte, insbesondere das Übersetzungsrecht,
von der Verlagshandlung vorbehalten

I- 301398

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA
KRAKÓW

~~196~~

Archiv-Nr. 110038

Druck von Walter de Gruyter & Co., Berlin W 35

Printed in Germany

Akc. Nr.

~~BRK-10-562/2016~~
~~1744/50~~

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Lehrbücher der organischen Chemie und literarische Hilfsmittel der organisch-chemischen Forschung	5

Allgemeines.

Der Begriff „Organische Chemie“	6
Die Natur der Kohlenstoffbindung	6
Das Tetraedermodell des Kohlenstoffatoms	8
Freie Drehbarkeit um einfache C-C-Bindung	9
Ringspannungstheorie	10
Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung	12
Arten von Isomerie	12
I. Metamerie; Tautomerie	13
II. Cis-trans-Isomerie	14
III. Spiegelbild-Isomerie	15

Spezieller Teil.

Einteilung der speziellen organischen Chemie	17
Aliphatische Verbindungen	17
Paraffine. Allgemeine Formel C_nH_{2n+2}	17
Zykloparaffine. Allgemeine Formel C_nH_{2n}	24
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	25
I. Alkylene (Olefine) C_nH_{2n}	25
II. Kohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen, C_nH_{2n-2}	28
III. Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Bindung, C_nH_{2n-2}	31
Halogensubstitutionsprodukte der Paraffine	34
Alkylhalogenide, $C_nH_{2n+1}Hal.$	34
Polyhalogenverbindungen	35
Alkohole	39
Gesättigte einwertige Alkohole	39
Ungesättigte einwertige Alkohole	46
Mehrwertige Alkohole	47
Äther. $R-O-R'$	49
Thioalkohole und Thioäther	50
Ester anorganischer Säuren	51
Nitroparaffine	54
Amine	54
Phosphine	57
Alkylarsenverbindungen	58
Metallorganische Verbindungen	58
Aldehyde und Ketone	59
Karbonsäuren	67
Paraffinmonokarbonsäuren („Fettsäuren“)	68
Fette	71
Säurechloride	73
Säureanhydride	74
Säureester	75

	Seite
Säureamide	76
Nitrile, $R - C \equiv N$	78
Isonitrile, $R - N = C$	79
Ungesättigte Monokarbonsäuren	79
Halogenfettsäuren	81
Oxyfettsäuren	82
Konfigurationszuordnung optischer Antipoden; formelmäßige Darstellung	84
Waldensche Umkehrungen	86
Ketonsäuren	88
Mehrbasische Karbonsäuren	90
Paraffindikarbonsäuren	90
Zweibasische ungesättigte Säuren	93
Zweibasische Oxysäuren	95
Kohlehydrate	98
Monosaccharide	98
Pentosen	106
Hexosen	107
Disaccharide	109
Höhere Polysaccharide	111
Stärke	111
Glykogen	112
Zellulose	113
Alkoholische Gärung	114
Glykolyse	118
Biologische Oxydation	119
Chemische Vorgänge bei der Muskelkontraktion	120
Aminosäuren	121
Eiweißstoffe	125
Enzyme (Fermente)	129
Zyanverbindungen	134
Kohlensäurederivate	137
Purinderivate (Harnsäuregruppe)	142
Aromatische Verbindungen	145
Die Konstitution des Benzols	145
Nomenklatur der Benzolderivate	148
Merkmale der aromatischen Verbindungen	149
Substitutionsregeln	151
Aromatische Kohlenwasserstoffe	152
Halogensubstitutionsprodukte	154
Sulfonsäuren	155
Einwertige Phenole. Arylalkohole	156
Zweiwertige Phenole	159
Dreiwertige Phenole	162
Aromatische Aldehyde	163
Aromatische Ketone	164
Aromatische Karbonsäuren	165
Aromatische Nitroverbindungen	171
Reduktion des Nitrobenzols	172
Aromatische Amine	174
Diazoverbindungen	178
Umsetzungen der Diazoniumsalze	180
Diphenylderivate	182
Triphenylmethanderivate	183
Farbe und chemische Konstitution organischer Verbindungen; Vorgänge beim Färben	187

	Seite
Freie Radikale	189
Hydroaromatische Verbindungen	191
Kondensierte aromatische Ringsysteme	196
Heterozyklische Verbindungen.....	200
Kondensierte heterozyklische Verbindungen	205
Alkaloide	209
Vitamine und Hormone	212
Register	218

Lehrbücher der organischen Chemie und literarische Hilfsmittel der organisch-chemischen Forschung.

Lehrbücher:

(Die vier systematischen Lehrbücher sind nach dem Umfang geordnet.)

A. F. Holleman, Lehrbuch der organischen Chemie, 20. Aufl. Neudruck. Berlin 1939.

P. Karrer, Lehrbuch der organischen Chemie, 6. Aufl., Leipzig 1939.

W. Schlenk, Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie, Leipzig u. Wien. 3 Bände. 1. Band 1932, 2. Band 1939.

Richter-Anschütz, Chemie der Kohlenstoffverbindungen. 12. Auflage, Leipzig 1928/1935. 3 Bände.

W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 2. Aufl., Leipzig 1934/1935 2 Bände.

Handbücher:

Friedrich Beilstein, Handbuch der organischen Chemie.

M. M. Richter, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen.

Houben-Weyl, Die Methoden der organischen Chemie.

L. Vanino, Handbuch der präparativen Chemie. II. Band: Organischer Teil.

H. Meyer, Lehrbuch der organisch-chem. Methodik.

Monographien über einige Teilgebiete sind im Text an den betreffenden Stellen in Fußnoten angeführt.

Referate über neu veröffentlichte Arbeiten:

„Chemisches Zentralblatt“; es berichtet in wöchentlich erscheinenden Heften vollständig über alle Untersuchungen auf sämtlichen Gebieten der reinen und angewandten Chemie.

Einige der wichtigsten Zeitschriften, die Originalberichte über die Ergebnisse organisch-chemischer Untersuchungen bringen:

Justus Liebigs Annalen der Chemie.

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Annales de chimie. (Frankreich.)

Bulletin de la société chimique de France. (Frankreich.)

Journal of the chemical society. (England.)

Journal of the american chemical society. (Amerika.)

Gazzetta chimica italiana. (Italien.)

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. (Holland.)

Helvetica chimica acta. (Schweiz.)

Allgemeines.

Der Begriff „Organische Chemie“.

Kohlenstoff — das Bauelement des Lebens! Was liegt näher als der Gedanke, daß die organische Chemie als die Lehre von den Kohlenstoffverbindungen in ihrem Werdegang geformt worden sei durch das Ziel der Erforschung der chemischen Grundlagen der Lebensvorgänge? Aber die Entwicklung ist einen andern Weg gegangen. Je größer die Zahl der Kohlenstoffverbindungen wurde, deren Synthese im Laboratorium gelang, desto mehr rückte die ausdrückliche Orientierung nach den Problemen des Organischen in den Hintergrund. Es wurde die zutage tretende unerschöpflich mannigfaltige Verbindungsfähigkeit des Kohlenstoffs an sich Mittelpunkt des Interesses und Gegenstand systematischer experimenteller Erforschung. Das heutige Wissensgebiet der organischen Chemie umfaßt deshalb neben einer großen Anzahl wichtiger Naturprodukte eine ungleich größere Anzahl von Kohlenstoffverbindungen, die mit tierischen oder pflanzlichen Organismen in keinem Zusammenhang stehen.

Die Natur der Kohlenstoffbindung.

Die von vielen Verbindungen aus dem Gebiet der anorganischen Chemie her geläufige heteropolare oder ionogene Bindung beruht bekanntlich auf gegenseitiger elektrostatischer Anziehung der Liganden. Sie kommt zustande, daß der eine Ligand ein oder mehrere Elektronen an den andern abgibt und dadurch sich selber ein- oder mehrfach positiv, den Partner ein- oder mehrfach negativ auflädt. Charakteristisch für die ionogene Bindung ist in erster Linie, daß sie verhältnismäßig leicht, z. B. schon bei der Auflösung der Verbindungen in Wasser, zerreißt und dabei, wie schon der Name andeutet,

Ionen entstehen läßt. Außerdem ist für die Ionenbindung kennzeichnend, daß sie der räumlichen gegenseitigen Lagerung der Liganden im einzelnen Molekül (nicht im Kristall!) Spiel gewährt. Die Bindekraft ist ungerichtet. Zu ionogener Bindung befähigt sind in erster Linie Metalle und Halogene.

Einen anderen Verbindungstyp stellen die sogenannten homöopolaren Verbindungen vor. (In der anorganischen Chemie z. B. die Moleküle H_2 , N_2 , O_2 , NH_3 usw.) Auch bei ihnen sind für den Zusammenhalt des Moleküls Elektronen maßgebend. Das Wesen der homöopolaren Bindung besteht jedoch nicht in der Ausbildung zweier getrennter Elektronensysteme, die sich als Ganzes elektrostatisch anziehen, sondern darin, daß zwischen beiden Liganden eine Gleichgewichtslage zustande kommt, bei deren Ausbildung von jedem Liganden je ein Elektron mitwirkt, indem es in Beziehung zu den Kernen beider verbundener Atome tritt. Chemisch kennzeichnend für die homöopolare Bindung sind folgende zwei Gegensätze zur heteropolaren:

1. Die homöopolare Bindung ist im allgemeinen schwerer zu trennen als die heteropolare; ein reversibler Zerfall, welcher der elektrolytischen Dissoziation in Lösungen entspräche, findet nicht statt.

2. Die homöopolare Bindung ist gerichtet. Diese Tatsache macht sich im räumlichen Bau des Moleküls geltend, wenn zwei oder mehr Liganden mit einem gemeinsamen Atom verknüpft sind. Sie sind nämlich dann durch die gerichteten Valenzen nicht nur in ihrem absoluten Abstand vom Zentralatom, sondern auch in ihrer gegenseitigen räumlichen Lage fixiert.

Die Kohlenstoffatome sind in fast allen Verbindungen homöopolar mit ihren Partnern verknüpft, eine Tatsache, die sich in den Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen vor allem in zwei Richtungen geltend macht: Die Umsetzungen der meisten organischen Stoffe vollziehen sich verhältnismäßig

langsam. Es handelt sich um sogenannte Molekülreaktionen, die sich erfahrungsgemäß immer sehr viel langsamer abspielen als die Ionenreaktionen. Zum zweiten ist die homöopolare Natur der Kohlenstoffvalenz als einer „gerichteten Valenz“ mit definierter räumlicher Anordnung der Liganden im Molekül die Ursache für die Fülle der bei den Kohlenstoffverbindungen zu beobachtenden Isomerien.

Hebt sich das Element Kohlenstoff schon durch die ganz vorwiegend homöopolare Betätigung seiner Valenzelektronen von den meisten andern Elementen ab, so nimmt es in anderer Hinsicht sogar eine ausgesprochene Sonderstellung ein. Die Kohlenstoffatome besitzen die Fähigkeit, sich mit ihresgleichen zu Ketten oder Ringen zu verknüpfen, deren Mannigfaltigkeit und Gliederzahl anscheinend keine Grenze hat. Diese Eigenschaft findet sich nur noch in sehr unvollkommener Weise bei einigen andern Elementen, am deutlichsten beim Silizium, dem Element, das im periodischen System dem Kohlenstoff am nächsten zugeordnet ist. Mit der Gliederzahl 6 ist aber beim Silizium die Grenze der Verkettungsmöglichkeit erreicht und schon bei drei Gliedern sind die Siliziumketten im Vergleich zu denen des Kohlenstoffatoms äußerst brüchig. Eine atomphysikalische Begründung dafür, daß die Möglichkeit der „Selbstverbindung“ für den Kohlenstoff praktisch unbegrenzt, bei allen übrigen Elementen dagegen nur gering ist, läßt sich zur Zeit nicht geben.

Das Tetraedermodell des Kohlenstoffatoms.

Bezüglich der Verteilung der vier gerichteten Valenzen des Kohlenstoffatoms auf den das Atom umgebenden Raum führen alle Erfahrungen, chemische wie physikalische, übereinstimmend zu dem Schluß, daß das Kohlenstoffatom seine Valenzen in vier Richtungen äußert, die geometrisch beschrieben werden können als die Verbindungslinien vom Schwerpunkt eines

regulären Tetraeders zu den vier Ecken. Ausdrücklich sei betont, daß diese „Tetraedervorstellung“ nichts bezeichnet als die Richtung der Bindekräfte vom Kohlenstoffatom zu seinen vier Liganden; es ist keineswegs gesagt, daß etwa die vier Liganden die Ecken eines regulären Tetraeders einnehmen. Das letztere trifft vielmehr nur ausnahmsweise zu — nämlich dann, wenn die Liganden auch den gleichen Abstand vom Kohlenstoffatom aufweisen. Röntgenographische Messungen haben ergeben, daß der Abstand von der Art des Liganden abhängt. Es beträgt z. B. der Abstand der Atommittelpunkte bei der

C—H-Bindung 1,25 Å	C—O-Bindung 1,43 Å
C—C-Bindung 1,54 Å	C—Br-Bindung 2,08 Å.

Freie Drehbarkeit um einfache C—C-Bindung.

Stellt man unter Berücksichtigung der relativen Atomabstände und der tetraedrischen Anordnung der vier Kohlenstoffvalenzen ein Modell der Verbindung Äthan, $\text{H}_3\text{C—CH}_3$, her (Figur 1), so zeigt sich, daß die genannten Faktoren die Raumfigur des Moleküls nicht eindeutig definieren. Willkürlich ist nämlich bei dem in der Figur dargestellten Modell, daß sich jedes der Wasserstoffatome der einen Molekülhälfte in der größten möglichen Annäherung zu einem solchen der anderen Molekülhälfte befindet. Die genannten Bedingungen würden auch erfüllt sein, wenn am Modell die Molekülhälften — mit der Bindungsrichtung der C—C-Bindung als Achse — um einen beliebigen Winkel gegeneinander gedreht wären.



Fig. 1.

Maßgebend für die Beurteilung des Problems, das hier entgegnetritt, ist die experimentelle Erfahrung, daß es nur eine einzige Verbindung $\text{H}_3\text{C—CH}_3$ gibt, und daß man trotz eines außerordentlich großen Beobachtungsmaterials bei substituierten Äthanen von Typus $\text{XH}_2\text{C—CH}_2\text{X}$ und $\text{X}_2\text{HC—CHX}_2$

niemals die Existenz von Isomeren beobachtet hat. Aus diesen Erfahrungen geht folgende wichtige Tatsache eindeutig hervor: Bei der einfachen C—C-Bindung sind die beiden Kohlenstoffatome nicht vollkommen starr miteinander verknüpft, sondern sie haben die Fähigkeit, durch spontane Drehung der Molekülhälften um ihre Bindungsachse diejenige Stellung einzunehmen, in welcher sich die Liganden des einen C-Atoms zu denen des anderen in einer begünstigten Lage befinden. („Freie Drehbarkeit“.)

Welche räumliche Anordnung im einzelnen Fall meistbegünstigt ist, hängt in erster Linie von der Raumbeanspruchung und von der Polarität der Liganden ab. Es liegt z. B. nahe, anzunehmen, daß bei Molekülen $\text{XH}_2\text{C—CH}_2\text{Y}$ die Substituenten X und Y voneinander abgewendet sind, wenn jeder von ihnen relativ großen Raum beansprucht. Solche abgewendete Stellung ist ferner z. B. bei der Verbindung $\text{ClH}_2\text{C—CH}_2\text{Cl}$ wahrscheinlich, weil die negativ polaren Chloratome wohl eine gewisse abstoßende Wirkung aufeinander ausüben.

Freie Drehbarkeit liegt außer für die C—C-Bindung auch für die einfache Bindung zwischen Kohlenstoff und der Aminogruppe ($-\text{NH}_2$; $-\text{NR}'\text{R}$) sowie der Hydroxylgruppe ($-\text{OH}$; $-\text{OR}$) vor, die, für sich betrachtet, genau wie die CH_3 -Gruppe eine eigene räumlich definierte Anordnung besitzen, weil ihre Kernatome (Stickstoff bzw. Sauerstoff) gleich dem Kohlenstoffatom gerichtete Valenzen aufweisen. Der Beweis für die freie Drehbarkeit liegt hier, wie bei der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, in der Nichtexistenz von Isomeren, die beim Fehlen der Drehbarkeit zu erwarten wären.

Ringspannungstheorie.

Eine einfache geometrische Überlegung führt zu dem Resultat, daß die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms bei regulär tetraedrischer Anordnung paarweise sämtlich in einem Winkel von $109^\circ 28'$ zueinander stehen.

Sind zwei, drei, vier oder mehrere Kohlenstoffatome kettenartig aneinandergeknüpft, so ergibt sich für die Gestalt der Kette aus der Tetraedervorstellung nur das eine, daß der Winkel zwischen je zwei benachbarten Kohlenstoffbindungen konstant ($109^{\circ} 28'$) ist. Im übrigen kann auf Grund der freien Drehbarkeit die Kette um jede der vorhandenen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen als Achse in sich verschwenkt werden und daher, je länger sie ist, desto mannigfaltigere Gestalt annehmen.

In interessanter Weise wirkt sich der aus dem Tetraedermodell abzuleitende Betrag der Winklung der Kohlenstoffvalenzen aus, wenn ringförmige Anordnung der Kohlenstoffatome vorliegt. Ein ringförmiger Zusammenschluß ist ohne wesentliche „Deformation“ der Valenzrichtungen bei Ketten von fünf oder sechs Kohlenstoffatomen möglich.



Fig. 2.



Fig. 3.

Ringmodelle von mehr als sechs Gliedern sind gleichfalls „spannungsfrei“, wenn man die Kohlenstoffatome nicht in eine Ebene zwingt, sondern sie räumlich, wie es das Prinzip der freien Drehbarkeit gestattet, „ausweichen“ läßt. In bester Übereinstimmung mit diesen theoretischen Forderungen aus dem Tetraedermodell und der Theorie der freien Drehbarkeit steht, daß fünf-, sechs- und höhergliedrige Ringsysteme, beurteilt nach der Verbrennungswärme, einen wesentlich geringeren Energieinhalt („geringere Spannung“) besitzen als drei- und viergliedrige, bei denen die Valenzen zwangsweise aus ihren normalen Stellungen abgelenkt sind. Der gleiche Sach-

verhalt kommt in der allgemeinen chemischen Erfahrung zum Ausdruck, daß sich fünf- und sechsgliedrige Ringe besonders leicht bilden und chemischen Einflüssen gegenüber wesentlich stabiler sind als drei- und viergliedrige.

Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung.

Die Vorstellung einer Doppelbindung beim Vorliegen heteropolarer, also ungerichteter Valenzen stößt gedanklich auf keinerlei Schwierigkeiten. Anders ist es, wenn die Doppelbindung wie im Fall der Äthylenbindung $C=C$ von zwei Paaren



Fig. 4.

homöopolarer, also gerichteter Valenzen gebildet ist. Will man beim Äthylen und seinen Derivaten an der Vorstellung des Tetraedersmodells festhalten, so ist man zur Annahme einer sehr starken Deformation der Valenzrichtungen gezwungen. Die Figur 4 deutet an, wie weit bei zwei Kohlenstoffatomen, die bereits durch eine einfache Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung verknüpft sind, das andere für die Doppelbindung in Betracht kommende Valenzenpaar in seiner natürlichen Richtungslage auseinander klafft, und läßt erkennen, welche große Deformation es zur Knüpfung der zweiten Bindung bedarf.

Die Doppelbindung bedeutet unter diesem Gesichtspunkt einen Grenzfall von Ringbildung und läßt eine große „Spannung“ des Systems erwarten. In der Tat besitzt die $C-C$ -Doppelbindung einen besonders hohen Energieinhalt, wie aus der Messung von Verbrennungswärmen hervorgeht. Auch in den chemischen Eigenschaften kommt die Instabilität der Doppelbindung zum Ausdruck: sie ist chemisch durch die Neigung charakterisiert, unter Aufnahme („Addition“) zweier einwertiger Atome oder Atomgruppen in einfache Bindung überzugehen.

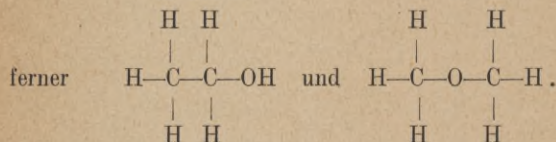
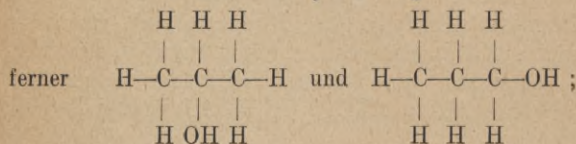
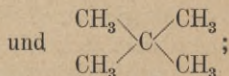
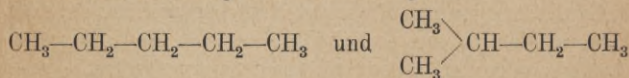
Arten von Isomerie.

„Isomer“ nennt man allgemein Produkte, die trotz gleicher Bruttoformel miteinander nicht identisch sind. Grund dieser

Isomerie ist in jedem Fall, daß die Atome im Molekül räumlich verschieden angeordnet sind. Nach der Art der Verschiedenheit der räumlichen Anordnung kann man unterscheiden: „Metamerie“, „Cis-trans-Isomerie“, „Spiegelbild-Isomerie“¹⁾.

I. Metamerie; Tautomerie.

Das Wesen der Metamerie beruht darauf, daß die Atome im Molekül verschieden aneinandergereiht sein können. Metamer sind z. B. die folgenden Verbindungen:

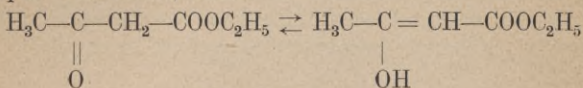


Metamere Stoffe können miteinander verwandt sein, müssen es aber nicht; in vielen Fällen, z. B. im dritten der angeführten Beispiele, sind Stoffe miteinander metamer, die ganz verschiedenen Körperklassen angehören.

Der besondere Fall, daß sich zwei metamere Verbindungen durch Wandern eines Wasserstoffatoms reversibel ineinander

¹⁾ K. Freudenberg, Stereochemie. Leipzig u. Wien 1933. — E. Wedekind, Stereochemie. Diese Sammlung, Bd. 201.

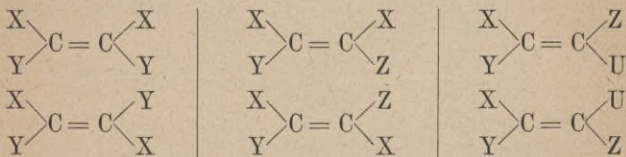
umlagern können, wird als „Tautomerie“ oder „Desmotropie“ bezeichnet; z. B.:



Keto-Enol-Tautomerie.

II. Cis-trans-Isomerie.

Die Verknüpfung zweier Kohlenstoffatome durch eine einfache Bindung gestattet, wie auf Seite 9 ausgeführt ist, freie Drehung. Durch eine einfache Bindung sind die Kohlenstoffatome gewissermaßen nur eindimensional festgelegt. Sind zwei Kohlenstoffatome dagegen durch eine Doppelbindung, also durch zwei einander nicht deckende einfache (eindimensionale) Bindungen miteinander verbunden, so ist damit eine zweidimensionale Bindung, eine „Bindungsebene“, geschaffen und die Möglichkeit der freien Drehung aufgehoben. Das führt zu der Folgerung, daß bei den Verbindungen vom Typ $\text{XYC}=\text{CXY}$; $\text{XYC}=\text{CXZ}$; $\text{XYC}=\text{CZU}$ je zwei Isomere existieren müssen.



(Die Kohlenstoffatome mit ihren Ligandenpaaren sind in der Ebene des Papiers liegend zu denken, die durch Doppelstrich angedeutete Doppelbindungsebene steht senkrecht zur Papierebene.)

Eine sehr beträchtliche Anzahl experimentell aufgefunder Isomerenpaare der bezeichneten drei Typen bestätigt die Realität der entwickelten Vorstellung. Isomerie dieser Art wird als „Cis-trans-Isomerie“ bezeichnet. Cis (diesseits) und

trans (jenseits) bezieht sich auf die durch die Doppelbindung festgelegte fiktive Bindungsebene. „Cis-form“ nennt man diejenige, bei der auf der gleichen Seite der Ebene gleichartige oder wenigstens chemisch verwandte Atome bzw. Atomgruppen liegen; die Transform₁ entspricht der entgegengesetzten Gruppierung.

III. Spiegelbild-Isomerie.

Die Vorstellung der tetraedrischen Anordnung der vier Liganden des Kohlenstoffatoms führt zu der Konsequenz, daß es von Verbindungen, in denen ein Kohlenstoffatom mit vier untereinander verschiedenen Liganden verknüpft ist,



allgemein zwei Isomere geben muß.

Die Figur läßt erkennen, daß sich die beiden Konfigurationen zueinander verhalten wie Bild und Spiegelbild, ohne miteinander zur Deckung gebracht werden zu können.

Es hat sich gezeigt, daß die experimentell aufgefundenen Isomerenpaare dieser Art in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften nicht voneinander verschieden sind. Nur in bezug auf eine physikalische Eigenschaft unterscheiden sie sich scharf voneinander. Sie drehen die Schwingungsebene polarisierten Lichtes, das durch sie hindurchgeht, aus ihrer Lage, und

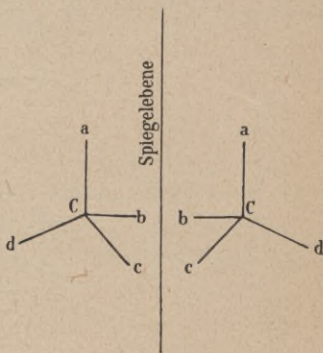


Fig. 5.

zwar dreht das eine Isomere die Polarisationssebene nach links, das andere um den gleichen Betrag nach rechts, d. h. im Sinne des Uhrzeigers. Wegen dieser optischen Erscheinung wird Spiegelbild-Isomerie auch als „optische Isomerie“ bezeichnet. Die beiden Isomeren, auch „Antipoden“ genannt, werden als „Rechtsform“ und „Linksform“ unterschieden.

Ein äquimolekulares Gemisch von Rechts- und Linksform übt auf polarisiertes Licht keinen Einfluß aus, ist „optisch inaktiv“; es führt die Bezeichnung „Razemisches Gemisch“ (von *Acidum racemicum*, Traubensäure, Seite 96).

Die Isomerie von Verbindungen mit einem vier verschiedene Atome oder Atomgruppen tragenden Kohlenstoffatom ist nur ein — wenn auch bei weitem der häufigste — Sonderfall der allgemeinen Erscheinung, daß unsymmetrisch gebaute Moleküle stets in zwei nicht identischen spiegelbildlichen optisch aktiven Formen existieren können. Die Figuren auf Seite 15 lassen erkennen, daß in der Tat das Molekül Cabed keine Symmetrieebene besitzt, also unsymmetrisch ist. Das zentrale Kohlenstoffatom derartiger Verbindungen wird als „asymmetrisch“ bezeichnet.

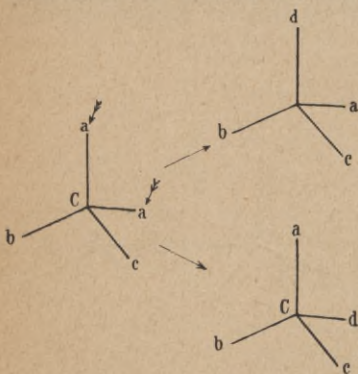


Fig. 6.

In der Natur sind optisch aktive Verbindungen sehr häufig in der Rechtsform oder in der Linksform anzutreffen. Dagegen führt die Laboratoriumssynthese, die von optisch inaktiven Verbindungen ausgeht, stets zu razemischen Gemischen. Wird z. B. in einer Verbindung Caabc einer der Li-

ganden durch einen Substituenten ersetzt, so ist die Wahrscheinlichkeit der Substitution an beiden Stellen a gleich groß, so daß die beiden optischen Antipoden in gleicher Menge entstehen (Fig. 6).

Spezieller Teil.

Einteilung der speziellen organischen Chemie.

Verbindungen mit offenen Kohlenstoffketten werden unter der Bezeichnung Azyklische Reihe, Aliphatische Reihe oder Fettreihe zusammengefaßt. Die Bezeichnung „aliphatisch“ (ἄλειφορ, Fett) leitet sich von den Fetten, wichtigen Vertretern der Klasse, ab. Der Begriff „aliphatisch“ deckt sich nicht ganz genau mit „azyklisch“; es werden nämlich auch die Zykloparaffine, die zyklischen Anhydride, kurz alle solchen Verbindungen zur aliphatischen Gruppe gezählt, deren chemischer Charakter nicht maßgeblich durch den Ring bestimmt ist, sondern den eigentlichen aliphatischen Verbindungen nahesteht.

Den azyklischen Verbindungen stehen die zyklischen Verbindungen gegenüber. Diese werden unterteilt in isozyklische, d. h. solche, die nur gleiche Ringglieder (nur Kohlenstoffatome) enthalten, und heterozyklische, d. h. solche, in deren Ringen neben Kohlenstoff noch andere Atome (Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel) enthalten sind. Unter den isozyklischen Verbindungen sind die Derivate des Benzols bei weitem die wichtigsten; sie werden als „aromatische Verbindungen“ zusammengefaßt.

Aliphatische Verbindungen.

Paraffine. Allgemeine Formel C_nH_{2n+2} .

Alle Kohlenwasserstoffverbindungen, die keine Kohlenstoff-Doppel- oder -Dreifachbindung und keine ringartige Verknüpfung im Molekül enthalten, lassen sich durch ein und dieselbe allgemeine Formel — C_nH_{2n+2} — wiedergeben.

Die Reihe dieser Verbindungen C_nH_{2n+2} (oder $(CH_2)_n + 2H$) — wie ersichtlich, eine arithmetische Reihe mit der Differenz (CH_2) — wird als „homologe Reihe“ (das ist soviel als: Reihe „gleichgesetz-

lich“ aufgebauter Verbindungen) bezeichnet. Gleich den Paraffinen lassen sich natürlich alle Verbindungen in homologen Reihen ordnen, die sich von den Paraffinen durch Ersatz eines, zweier oder mehrerer Wasserstoffatome durch andere Atome oder Atomgruppen ableiten. Man versteht unter homologen Reihen allgemein Reihen konstitutionell zusammengehöriger Verbindungen, deren einzelne Glieder sich um das Inkrement (CH_2) unterscheiden. (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ usf.; CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ usf.)

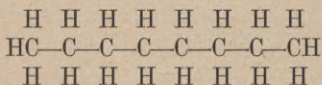
Da die einzelnen Glieder der homologen Reihen miteinander nicht nur formelmäßig „homolog“ sind, sondern auch gattungsmäßig eng zusammengehören — chemische und physikalische Eigenschaften verschieben sich von Glied zu Glied im allgemeinen nur graduell —, ist der Begriff der homologen Reihe für die organische Chemie ein wertvolles Ordnungsprinzip.

Nomenklatur.

Die ersten vier Glieder der Paraffinreihe besitzen unsystematisch gebildete Eigennamen: CH_4 Methan, C_2H_6 Äthan, C_3H_8 Propan, C_4H_{10} Butan. Die Namen der weiteren Verbindungen sind aus den griechischen Zahlwörtern gebildet: Pentan, Hexan, Heptan, Oktan usf. Die Zusammengehörigkeit der Verbindungen kommt durch die gemeinsame Endsilbe -an zum Ausdruck.

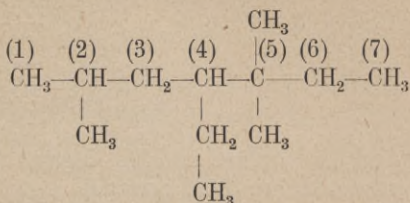
Die den Stammverbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ entsprechenden einwertigen Gruppen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ bezeichnet man als Alkylgruppen oder „Alkylradikale“. Den Einzelnamen des jeweiligen einwertigen Radikals bildet man aus dem Namen des Paraffins durch Anhängen der Nachsilbe „yl“ an Stelle von „an“: also Methyl, Äthyl usf.; anstatt Pentyl ist eine Sonderbezeichnung, „Amyl“, gebräuchlich.

Unverzweigte Ketten nennt man „normal“, die Verbindung



wird dementsprechend als n-Oktan (lies Normal-Oktan) bezeichnet. In verzweigten Ketten werden zur Kennzeichnung

der Substitutionsstellen die C-Atome der Hauptkette nummeriert:



2-Methyl-4-äthyl-5,5-dimethyl-heptan.

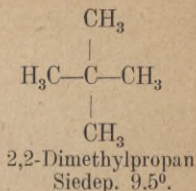
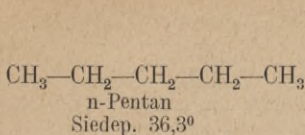
Den „normalen“ Verbindungen pflegt man die Verbindungen mit verzweigten Ketten generell als „Iso-Verbindungen“ gegenüberzustellen (z. B.: n-Oktan — Isooktan). Jedoch sei hervorgehoben, daß das Präfix „Iso“ nicht nur zur Kennzeichnung des Gegensatzes: geradkettig-verzweigt angewandt wird, sondern auch sonst zur Kennzeichnung voneinander nahestehenden Isomeren (s. S. 12).

Ein Kohlenstoffatom, das mit keinem oder nur mit einem anderen Kohlenstoffatom verknüpft ist, wie in der obigen Verbindung z. B. C⁽¹⁾ und C⁽⁷⁾, wird „primär“, ein an zwei Kohlenstoffatome geknüpftes (C⁽³⁾ oder C⁽⁶⁾) wird „sekundär“ genannt; ist es an drei oder vier Kohlenstoffatome gebunden, z. B. C⁽²⁾ bzw. C⁽⁵⁾, so heißt es tertiär bzw. quaternär.

Je größer die Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül ist, desto mannigfaltiger wird die Möglichkeit für Verzweigungen der Kette, desto größer also die Anzahl der Isomeren. Ihre Zahl wächst in äußerst starker Progression.

Allgemeine Eigenschaften der Paraffine.

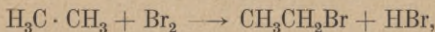
Die Paraffine sind farb- und geruchlose Verbindungen. Die niederen Glieder der Reihe bis zum Butan sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, die mittleren flüssig, die höheren fest. Für die Isomeren gilt die Regel, daß der Kohlenwasserstoff mit normaler Kette den höchsten, der mit am meisten verzweigter Kette den niedrigsten Siedepunkt hat:



In Wasser sind die Paraffine unlöslich, dagegen in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Azeton, Benzol, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform) löslich.

Der Name (*parum affinis* = zu wenig reaktionsfähig) bringt den der ganzen Verbindungsklasse eigenen Charakter der besonderen chemischen Trägheit zum Ausdruck. Selbst so wirksame Reagenzien wie Kaliumpermanganat, rauchende Salpetersäure oder Chromsäure wirken — wenigstens bei Zimmertemperatur — auf Paraffine mit unverzweigten Ketten nicht ein.

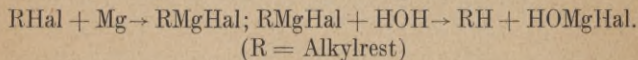
Brom und Chlor wirken substituierend, z. B.



jedoch gelingt es nur selten, die Reaktion so zu leiten, daß einheitliche Substitutionsprodukte erhalten werden; es entstehen meist Gemische verschieden hoch halogenerter und an verschiedenen Stellen des Moleküls halogenerter Substitutionsprodukte.

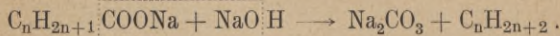
Allgemeine Synthesen.

1. Paraffine lassen sich aus Alkylhalogeniden durch Ersatz des Halogens durch Wasserstoff darstellen. Man läßt Magnesium auf das Alkylhalogenid in ätherischer Lösung einwirken und zersetzt die erhaltene Verbindung durch Wasser:

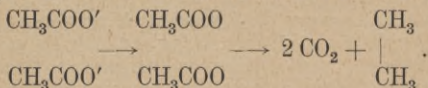


2. Aus Karbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ lassen sich die Paraf-

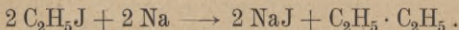
fine C_nH_{2n+2} durch Kohlendioxydabspaltung gewinnen: man erhitzt das Natriumsalz mit Ätznatron.



3. Elektrolysiert man die wässrige Lösung eines karbon-sauren Salzes ($\text{CH}_3\text{COONa} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}' + \text{Na}'$), so zerfallen die an der Anode entladenen Säurereste unter Kohlendioxyd-abspaltung und dimerisieren sich zum Paraffin, z. B.



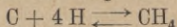
4. Die sog. „Wurtzsche Synthese“ besteht in der Einwir-kung von Natriummetall auf Alkylhalogenide, z. B.



Die beiden letztgenannten Methoden sind „Aufbaumetho-den“, denn sie lassen Verbindungen mit höherer Kohlenstoff-atomzahl aus solchen mit geringerer gewinnen.

Einzelbesprechungen.

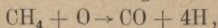
Methan, CH_4 . Neben den unter 1 und 2 genannten allgemeinen Bildungsweisen kommen für das Methan einige spezielle in Betracht. Aus den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff entsteht Methan in exothermer Reaktion, jedoch bedarf es zum Eintritt der Re-aktion einer erheblichen Aktivierungsenergie (der Temperatur des Lichtbogens). Praktisch ist die Reaktion bedeutungslos, weil bei den erforderlichen hohen Temperaturen das Gleichgewicht



stark zugunsten der linken Seite verschoben ist (die endotherme Teilreaktion verläuft von rechts nach links!).

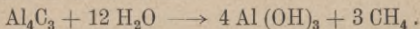
Durchführbar ist dagegen die Reduktion von Kohlenoxyd zu Methan:

$\text{CO} + 6 H \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (Reaktionstemperatur 250^0 — 300^0 , Verwendung von Nickel als Katalysator). Bei den großen Mengen Methan, die in den verschiedenen technischen Gasen (Erdgas, Kokereigas, Schwelgas, Crackgas) zur Verfügung stehen, hat die Reaktion jedoch heute praktisch keine Bedeutung mehr; technisch durchgeführt wird vielmehr die Gegenreaktion,



die partielle Verbrennung des Methans zu Kohlenoxyd und Wasserstoff („Synthesegas“) für Methanolsynthese [s. S. 42] und Fischer-Tropsch-Verfahren [s. S. 24].

Präparativ brauchbar ist die Methode der Zersetzung von Aluminiumkarbid durch Wasser



Wichtig ist die Entstehung des Methans bei der trockenen Destillation von Steinkohle. Mengenmäßig macht das Methan etwa 30 Volum-Prozent des Leuchtgases aus und repräsentiert bezüglich der Heizkraft den wertvollsten Anteil. In der Natur findet sich Methan als „Grubengas“ in Steinkohlenbergwerken, sowie besonders als Hauptbestandteil des „Erdgases“. Die Erdgasquellen (vor allem in Amerika) werden industriell ausgenutzt. Äthan ist ohne besonderes praktisches Interesse. Propan und Butan, unter Druck verflüssigbar, finden neuerdings als „Flüssiggas“ zum Betrieb von Motoren Verwendung.

Erdöl. Die Erdöllager stammen aus den durch besonders reiches Tierleben ausgezeichneten geologischen Epochen der Silur-, Devon-, Jura- und Tertiärzeit. Aller Wahrscheinlichkeit nach entstanden die Erdöle aus dem Fett von Massenablagerungen mariner Tiere. Die bis jetzt nutzbar gemachten Hauptfundorte des Erdöls liegen in den Vereinigten Staaten, ferner in Mexiko, Rußland und dem Iran.

Die Paraffinkohlenwasserstoffe sind nicht die alleinigen Bestandteile der Erdöle. Diese enthalten vielmehr je nach den Fundorten neben oder anstatt der Paraffine Zykloparaffine (S. 24) und Benzolderivate.

Seine Hauptverwendung findet das Erdöl bekanntlich als Energiequelle, eine chemische Verarbeitung findet dagegen bis heute in größerem Umfang nicht statt. Demgemäß begnügt man sich bei der Aufarbeitung des natürlichen Gemisches mit einer Aufteilung in Gruppen, die durch physikalische Eigenschaften (Siedepunkt, spezifisches Gewicht, Viskosität) gekennzeichnet sind. Diese Zerlegung wird durch fraktionierte Destillation erreicht.

Hauptfraktionen:

Rohbenzin	Siedepunkt	40—150°
Petroleum im engeren Sinn ..	Siedepunkt	150—300°
„Paraffinmasse“	Siedepunkt	über 350°
„Pech“	Rückstand.	

Das Rohbenzin wird durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure und Alkali und Waschen mit Wasser von nicht-

kohlenwasserstoffartigen Produkten gereinigt und in mehrere Anteile zerlegt:

Petroläther, Siedepunkt 40—70°; Leichtbenzin, Siedepunkt 60 bis 110° (das Motorenbenzin der Automobile); Schwerbenzin, Siedepunkt 100—150° (Betriebsstoff für stehende Motoren).

Auch das Petroleum wird „raffiniert“; seine Hauptverwendung findet es zu Beleuchtungszwecken.

Die Paraffinmasse wird in Treiböl, Schmieröl und festes Paraffin geschieden. Das Treiböl dient als Kraftstoff für Dieselmotoren, das Schmieröl, wie der Name sagt, als Schmiermittel, das feste Paraffin findet Verwendung zur Herstellung von Kerzen, zur Imprägnierung von Zündhölzern u. a. Halbfestes und besonders gereinigtes Paraffin wird als „Vaseline“ bezeichnet. Das Pech wird in der Asphaltindustrie verwendet.

Die Nachfrage nach den niedriger siedenden Fraktionen des Erdöls ist, vor allem auf Grund der Entwicklung der Automobilindustrie, wesentlich größer als die nach den höheren. Deshalb ist ein Verfahren zu größerer Bedeutung gelangt, das in einer Umwandlung der hochsiedenden in niedriger siedende Produkte besteht: der sogenannte Crack-Prozeß. Durch Überhitzung gelingt es, die großen, schwerflüchtigen Moleküle zu zerreißen und in kleinere, niedriger siedende, zu verwandeln („Crackbenzin“). Die bei der Crackung als Nebenprodukt entstehenden gasförmigen Kohlenwasserstoffe, insbesondere die Verbindungen mit 4 und 5 C-Atomen, lassen sich, soweit sie ungesättigt (s. S. 25) sind, thermisch oder mittels geeigneter Katalysatoren wieder zu größeren Molekülen polymerisieren. Bei der Polymerisation entstehen vorzugsweise Kohlenwasserstoffe mit verzweigten Ketten, die als besonders „klopfeste“ Kraftstoffe wertvoll sind („Polymerbenzin“).

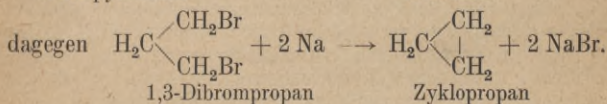
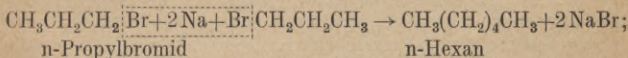
Braunkohlenschwelerei. Bei der trockenen Destillation von Braunkohle wird ein Teer gewonnen, der hauptsächlich aus höheren Kohlenwasserstoffen besteht und teils auf festes Paraffin, teils auch durch Crackung auf flüssige Brennstoffe aufgearbeitet wird.

Kohleverflüssigung. Durch Hydrierung, das heißt Vermehrung des Wasserstoffgehaltes, läßt sich die feste Kohle, deren Anwendung zur Krafterzeugung auf den Dampfkessel beschränkt ist, in die vielseitiger verwertbaren flüssigen Brennstoffe verwandeln. Großtechnisch wird die Kohlehydrierung nach zwei grundsätzlich verschiedenen Verfahren ausgeführt. Das I.G.-Verfahren besteht darin, daß feingemahlene Braunkohle in Schweröl aufgeschwemmt und unter 200 Atmosphären Druck in Gegenwart geeigneter Katalysatoren mit Wasserstoff auf 400—500° erhitzt wird. Die Braun-

kohle wird dabei zu flüssigen Kohlenwasserstoffen hydriert. Nach dem Verfahren von Fischer-Tropsch wird „Wassergas“, ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff (siehe S. 43), mittels geeigneter Katalysatoren bei 200—300° bei wenig erhöhtem Druck in flüssige Kohlenwasserstoffe verwandelt.

Zykloparaffine. Allgemeine Formel C_nH_{2n} .

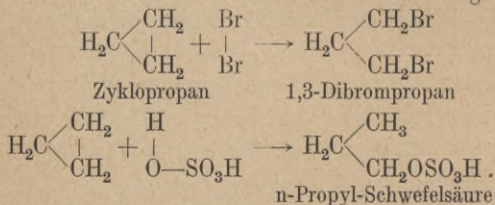
Wie nach der Wurtz'schen Synthese durch Natriummetall aus Alkylhalogenid Halogen abgespalten wird und durch intermolekulare Kondensation zwei Moleküle zu einer Kette zusammengesgeschlossen werden, so läßt sich bei endständig dihalogenierten Paraffinen eine Halogenabspaltung erreichen, die zu einem innermolekularen Zusammenschluß führt. Es entstehen dabei Ringe, soviel Methylengruppen (CH_2) enthaltend, als im angewendeten Dihalogenid enthalten waren.



Die Leichtigkeit, mit welcher der Ringschluß erreicht wird, und andererseits die Beständigkeit der Ringe gegen thermische und chemische Einflüsse, ist nach dem auf Seite 10 über Ringspannung Ausgeführten von der Zahl der in der Kette vorhandenen Kohlenstoffatome abhängig. Fünf- und Sechsering weisen, der Forderung der Spannungstheorie entsprechend, besondere Stabilität auf. Bei Verbindungen vom Siebenring aufwärts gelingt indessen der Ringschluß nur schwierig, obwohl ihm vom Standpunkt der Spannungstheorie keine Bedenken gegenüberstehen, wenn man an der These der freien Drehbarkeit festhält.

Als gesättigte Kohlenwasserstoffe sind die Zykloparaffine bezüglich Reaktionsträgheit den Paraffinen ganz ähnlich und besitzen daher für die synthetische Chemie wenig Bedeutung.

Soweit sie sich reaktionsfähiger als die offenen Paraffine erweisen, darf man das treibende Moment lediglich in der Spannung erblicken: So wird Zyклоpropan durch Brom oder Schwefelsäure unter Addition zur offenen Kette aufgespalten:



Technische Bedeutung besitzen die Zyклоparaffine mit fünf, sechs und sieben Ringgliedern, weil sie einen wesentlichen Bestandteil des kaukasischen Erdöls bilden.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

I. Alkylene (Olefine) C_nH_{2n} .

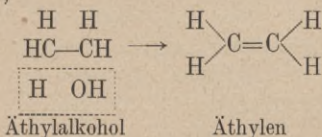
Als Alkylene bezeichnet man eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, die sich gleich den Zyклоparaffinen von den Paraffinen durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheiden, im Gegensatz zu den Zyклоparaffinen jedoch aus offenen Ketten bestehen und eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthalten. Die Zyклоparaffine sind „gesättigt“, d. h. das Aufnahmevermögen der Kohlenstoffatome für Liganden ist erschöpft, weil alle Valenzen der Kohlenstoffatome voll in Anspruch genommen sind. Bei den Olefinen dagegen stehen zwei Valenzen (wenigstens grundsätzlich) noch für die Bindung weiterer Liganden zur Verfügung, die Moleküle sind „ungesättigt“.

Die Namen der einzelnen Alkylene C_nH_{2n} sind durch Anhängen der Endung „en“ an die Bezeichnung des betreffenden Alkylrestes $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ gebildet: Äthylen, Propylen, Butylen usw. oder durch Ersatz der Endsilbe „an“ der Paraffine durch „en“: Äthen, Propen, Buten usf. Die Stellung der Dop-

pelbindung wird durch eine hinter die Silbe „en“ gesetzte Ziffer gekennzeichnet. Es bezeichnet z. B. der Name Buten-(1) den Kohlenwasserstoff C_4H_8 , in dem die Doppelbindung zwischen dem Kohlenstoffatom 1 und 2 liegt, Buten-(2) die Verbindung C_4H_8 mit der Doppelbindung zwischen dem Kohlenstoffatom 2 und 3.

Bildungsweisen. Alkylene werden erhalten

1. Durch Abspaltung von Wasser aus Alkoholen unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel, z. B. konzentrierter Schwefelsäure,

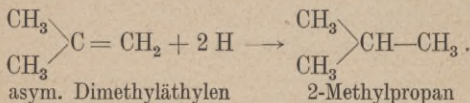


2. Durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden unter der Einwirkung von Alkoholat, z. B.

$$\begin{array}{ccccccc}
 \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl} & + & \text{KOC}_2\text{H}_5 & \longrightarrow & \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 & + & \text{KCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \\
 \text{n-Propylchlorid} & & \text{Kalium-} & & \text{Propylen} & & \text{Alkohol} \\
 & & \text{alkoholat} & & & &
 \end{array}$$

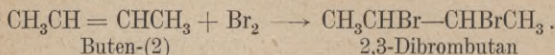
Eigenschaften. Die Glieder der homologen Reihe bis zum Buten-(1) einschließlich sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, die höheren flüssig bzw. fest, gleichen also den Paraffinen. Auch die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Reihen stimmen überein (vgl. S. 20). Charakteristisch für die Alkylene ist das Additionsvermögen.

1. Durch Addition von zwei Atomen Wasserstoff gehen die Alkylene in die betreffenden Paraffine über, z. B.

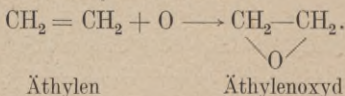


Die Hydrierung gelingt am besten bei Verwendung von Platin oder Palladium als Katalysator.

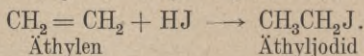
2. Besonders leicht verläuft die Addition von Halogen, vor allem Brom.



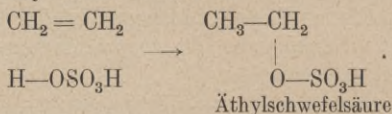
3. Auch Sauerstoff wird von dem Olefinen bei Gegenwart eines geeigneten Katalysators addiert:



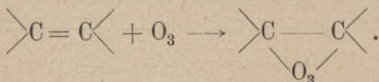
4. Halogenwasserstoff, besonders leicht Jodwasserstoff, wird unter Bildung von Alkylhalogenid addiert.



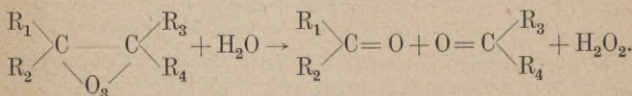
5. Konzentrierte Schwefelsäure lagert sich gleichfalls an und führt zu Alkylschwefelsäuren



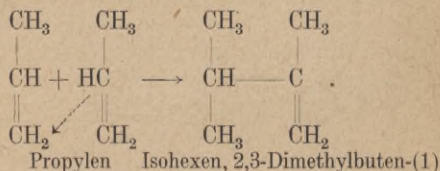
6. Eine für Konstitutionsbestimmungen von Äthylenen wichtige Reaktion ist die Addition von Ozon O_3 :



Bei Erwärmung des „Ozonides“ wird das Molekül an der Stelle der früheren Doppelbindung oxydativ aufgespalten, so daß bei einem unbekanntem Olefin auf die Lage der Doppelbindung geschlossen werden kann, wenn es glückt, die Spaltstücke zu identifizieren:



Bei hoher Temperatur und insbesondere bei Gegenwart geeigneter Katalysatoren erfolgt Selbstaddition, „Polymerisation“, der Olefine; z. B.:

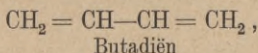


II. Kohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

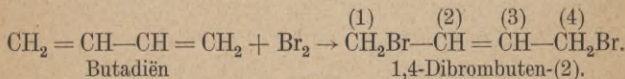
Verbindungen mit zwei Doppelbindungen im Molekül werden in ihrem chemischen Verhalten wesentlich durch die relative Lage der Doppelbindungen zueinander bestimmt. Nur wenn die Doppelbindungen weit voneinander entfernt sind („isolierte“ Doppelbindungen), ist das Verhalten durch die bloße Summierung der Doppelbindungsfunktionen erschöpfend gekennzeichnet.

Unmittelbar benachbarte Doppelbindungen werden als „kumuliert“ bezeichnet.

Zwei Doppelbindungen, die voneinander durch eine einfache Bindung getrennt sind, wie z. B. im Butadiën,

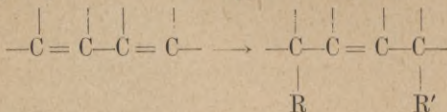


nennt man „konjugiert“. Konjugierte Doppelbindungen zeigen ein eigenartiges Verhalten: sie addieren meist an den Enden des Systems, z. B.:



Es findet also, wenigstens in erster Phase, nur Addition zweier einwertiger Liganden statt und die verbleibende

Doppelbindung wird auf die Stelle verlegt, die sich zwischen den ursprünglichen beiden Doppelbindungen befand:

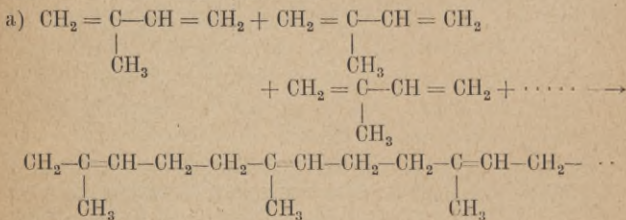


„1,4-Addition“.

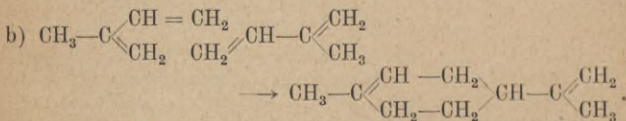
Unter den Kohlenwasserstoffen mit zwei Doppelbindungen ist das Methylbutadien oder „Isopren“, $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$,

hervorzuheben, weil es Baustein einer großen Anzahl von Naturprodukten ist.

Isopren besitzt, wie bis zu einem gewissen Grad auch einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe, auf Grund seiner Doppelbindungen Neigung zur „Selbstaddition“. Diese kann sich in verschiedener Weise vollziehen, z. B. nach dem Prinzip der 1,4-Addition, wobei entweder offene Ketten entstehen

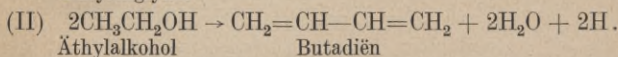
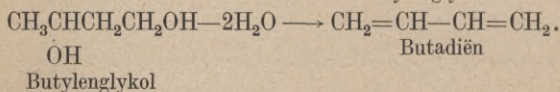
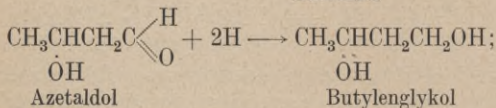
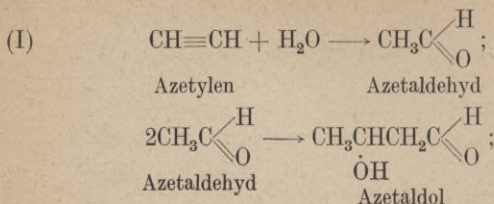


oder Ringschlüsse erfolgen können, z. B.



Das unter a) gegebene Bild repräsentiert das Bauprinzip des natürlichen Kautschuks, die unter b) wiedergegebene Ringverbindung weist das Kohlenstoffskelett der sogenannten Terpene (S. 191) auf.

Auch die Verbindungsklasse der Karotinoide zeigt die Aneinanderreihung von Isoprenresten als Bauprinzip:

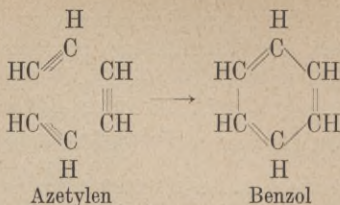


Die Polymerisation wird durch Erwärmen oder durch Behandeln mit Natriummetall („Buna“-BUtadien — NAtrium) vorgenommen und vollzieht sich vorwiegend wohl nach dem Prinzip der 1,4-Addition (s. S. 29). Durch Polymerisation von Chlorbutadien wird „Chloroprenkautschuk“ gewonnen.

III. Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Bindung, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

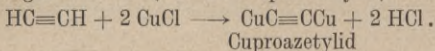
Der Reihe der „Diene“ $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ mit zwei Doppelbindungen im Molekül steht eine Reihe von Kohlenwasserstoffen mit der gleichen Bruttoformel gegenüber, bei denen der Mindergehalt von vier Wasserstoffatomen durch die Gegenwart einer dreifachen Bindung bedingt ist. Das erste Homologon, $\text{CH}\equiv\text{CH}$, heißt „Azetylen“.

Die Darstellung der Azetylenhomologen geschieht durch Abspaltung zweier Moleküle Halogenwasserstoff aus benachbart dihalogenierten Paraffinen

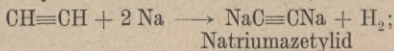


Die an der dreifachen Bindung befindlichen Wasserstoffatome sind beim Azetylen und seinen Homologen in einfacher Substitution durch Metall ersetzbar. Die Substitutionsprodukte heißen Azetylide.

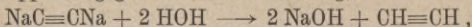
Die Azetylide lassen sich nach Bildungsweise und Verhalten in zwei Gruppen teilen. Die einen sind durch Einleiten von Azetylen in Salzlösungen erhältlich, z. B. Kupferazetylid, Silberazetylid;



Sie sind gegen Wasser unempfindlich, explodieren dagegen beim Erhitzen. Die anderen lassen sich durch Einwirkung des elementaren Metalls auf Azetylen in der Hitze darstellen, z. B.

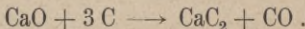


diese Gruppe ist gegen Wasser unbeständig,



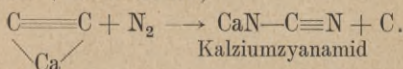
gegen hohe Temperaturen dagegen beständig.

Das wichtigste von allen Azetyliden ist das großtechnisch hergestellte und verarbeitete Azetylid des Kalziums, das „Kalziumkarbid“, CaC_2 . Die Darstellung geschieht durch Erhitzen von gebranntem Kalk mit Koks im elektrischen Flammenofen.



In der organisch-chemischen Industrie wird Kalziumkarbid auf Azetylen und weiter, wie bereits erwähnt, auf Azetaldehyd verarbeitet. Aus Azetylen wird ferner Ruß, d. i. elementarer Kohlenstoff besonders fein verteilter Form, dargestellt, der als Zusatz zu Kautschuk unentbehrlich ist und

ferner zur Darstellung von Druckerschwärze dient. Sehr wichtig ist auch die Überführung in Kalziumzyanamid („Kalkstickstoff“, siehe S. 136)

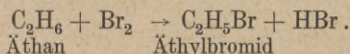


Azetylen ist ein Gas, besitzt schwachen Geruch und ist an der Luft mit sehr heißer und heller Flamme verbrennbar (Verwendung zu Beleuchtung und autogenem Schweißen).

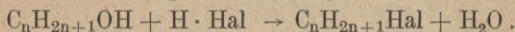
Halogensubstitutionsprodukte der Paraffine.

Alkylhalogenide, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Hal}$.

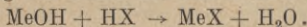
Bildungsweisen. Alkylhalogenide entstehen bei der Einwirkung der Halogene auf die Kohlenwasserstoffe durch Substitution:



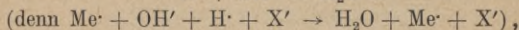
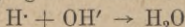
Die praktische Anwendbarkeit dieser Reaktion ist beschränkt (siehe S. 20). Präparativ wichtiger ist die Umsetzung von Alkoholen mit Halogenwasserstoff gemäß dem Schema



Formal kann dieses Reaktionsschema in Parallele gesetzt werden zu der Umsetzung von Basen mit Säuren zu Salzen

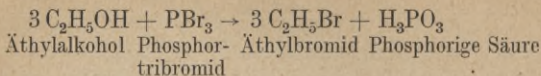


Es besteht jedoch ein grundsätzlicher Unterschied zwischen beiden Reaktionen. Während im letztgenannten Fall das Wesentliche bekanntlich die Vereinigung der Wasserstoff- und Hydroxylionen ist,

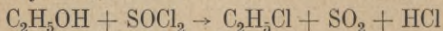


erfolgt die „Esterbildung“ (das Alkylhalogenid wird als „Salzsäureester“ des Alkylalkohols bezeichnet) nicht in einer Ionen-Reaktion, sondern auf Grund des Umsatzes der undissoziierten Alkoholmoleküle und dementsprechend in einer langsamen „Zeitreaktion“.

Die Veresterung kann anstatt mit Halogenwasserstoff auch mit Phosphorhalogenid,



oder Thionylchlorid



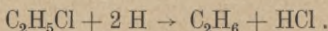
vorgenommen werden.

Eigenschaften.

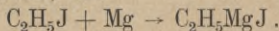
Für die präparative organische Chemie sind die Alkylhalogenide von hoher Bedeutung, da sie zu den verschiedensten Reaktionen befähigt sind.

Die Kondensation von Alkylhalogeniden nach Wurtz ist bereits erwähnt (S. 21).

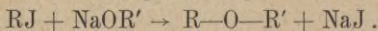
Durch naszierenden Wasserstoff (z. B. aus Zink und Salzsäure oder Natriumamalgam und Wasser) wird das Halogen leicht ersetzt:



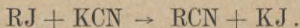
Mit metallischem Magnesium setzen sich Alkylhalogenide in trockenem Äther zu den äußerst wichtigen Grignardschen Verbindungen (S. 58) um.



Mit Alkoholaten erfolgt Bildung von Äthern, z. B.



Umsetzung mit Zyankalium führt zu Säurenitrilen

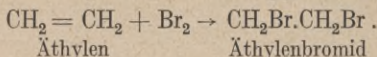


Wässrige Alkalien bewirken Spaltung in Alkohol und Metallhalogenid. Mehr oder weniger leicht tritt solche „Hydrolyse“ schon bei der Gegenwart von Wasser allein ein, besonders bei erhöhter Temperatur.

Polyhalogenverbindungen.

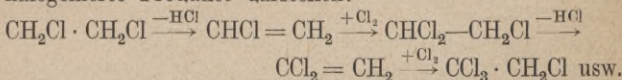
Bildungsweise wie chemische Eigenschaften der mehrfach halogensubstituierten Paraffine sind verschieden, je nach der relativen Stellung der Halogenatome zueinander.

Dihalogenide, in denen sich die beiden Halogenatome an benachbarten Kohlenstoffatomen befinden, werden am einfachsten durch Halogenaddition an Doppelbindungen erhalten



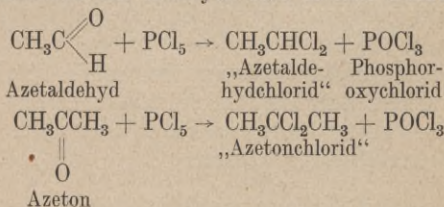
Wie die Alkylhalogenide durch Hydrolyse in einwertige Alkohole übergehen, so lassen sich „vizinale“ Dihalogenide durch Einwirkung wässriger Kalilauge in die entsprechenden zweiwertigen Alkohole, die sogenannten Glykole (S. 47), überführen.

Durch Abspaltung von Halogenwasserstoff, neuerliche Halogenaddition und eventuell Wiederholung dieser Reaktionen lassen sich aus Dihalogeniden dreifach bzw. höher halogenierte Produkte darstellen:



Tetrachloräthan, technisch durch Addition von Chlor an Azetylen dargestellt, Trichloräthylen und einige andere verwandte Verbindungen werden als Lösungsmittel, besonders als Extraktionsmittel für Fette, verwendet.

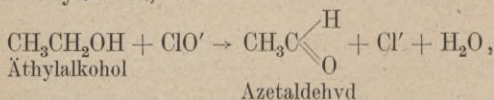
Verbindungen mit zwei am gleichen Kohlenstoffatom gebundenen Halogenatomen sind durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aldehyde oder Ketone erhältlich.



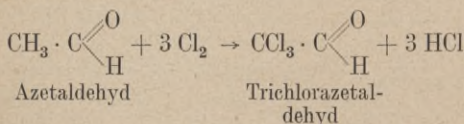
Von Wasser werden die Aldehyd- und Ketonchloride in der Hitze rasch zu Aldehyden bzw. Ketonen hydrolysiert.

Besondere Wichtigkeit besitzen die Trihalogenverbindungen CHX_3 .

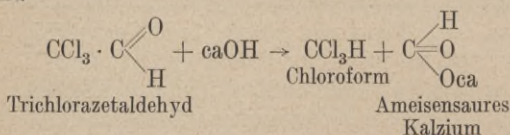
Chloroform, CHCl_3 , eine farblose, spezifisch schwere ($D = 1,5$), süßlich riechende Flüssigkeit, wird technisch durch Behandeln von Äthylalkohol oder Azeton mit Chlorkalk dargestellt. Der Chlorkalk erfüllt dabei eine dreifache Funktion: er wirkt oxydierend,



ferner chlorierend



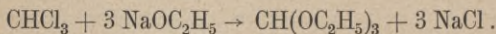
und schließlich durch das vorhandene Kalziumhydroxyd spaltend



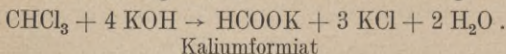
(ca soll in der Reaktionsgleichung ein Äquivalent Ca bedeuten).

In Industrie und Laboratorium dient Chloroform hauptsächlich als Lösungsmittel. In der Medizin wird es bekanntlich als Narkotikum verwendet. Chloroform zersetzt sich unter dem Einfluß von Licht und Luft in Chlor, Salzsäure, Kohlendioxyd und Phosgen (COCl_2).

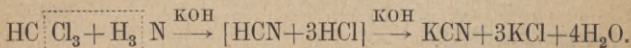
Die Halogenatome des Chloroforms sind zu den verschiedensten Umsetzungen befähigt: Mit Natriumäthylat entsteht o-Ameisensäureester



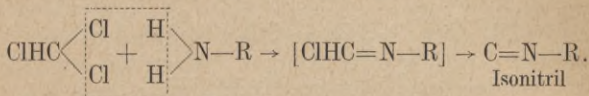
Durch Einwirkung von Alkali wird Formiat gebildet



Beim Erwärmen mit Ammoniak und wenig Alkali werden die drei Chloratome durch Stickstoff ersetzt und es entsteht Zyankalium

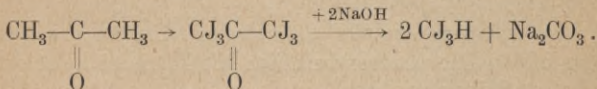


In einer gewissen Analogie zu diesem Reaktionsverlauf steht die Umsetzung mit primären Aminen (in Gegenwart von Alkali); hierbei findet Ersatz von zwei Chloratomen durch den Rest R.N= und Abspaltung dreier Moleküle HCl statt:



Die „Isonitrile“ (siehe S. 79) zeichnen sich durch so penetranten Geruch aus, daß die Reaktion einen ungemein deutlichen Nachweis sowohl für Chloroform als für primäre Amine darstellt.

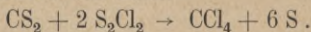
Das dem Chloroform analoge Jodderivat CHJ_3 , Jodoform, wird in einem der Chloroformdarstellung ähnlichen Reaktionsgang gewonnen. Man behandelt Alkohol mit Jod und Kalilauge oder Kaliumkarbonatlösung oder aber — was auf dasselbe hinauskommt — man elektrolysiert eine alkoholisch wässrige Lösung von Jodkalium und Soda. Anstatt Alkohol kann auch Azeton als Ausgangsprodukt dienen; als Zwischenprodukt ist diesfalls Hexajodazeton anzunehmen, als Endprodukt tritt anstatt Formiat Karbonat auf:



Jodoform ist eine gelbe, kristalline Substanz von eigenartigem Geruch, in Wasser unlöslich. Die Überführung in Jodoform ist als Nachweisreaktion für Alkohol brauchbar. Medizinisch findet Jodoform als Desinfiziens in der Wundbehandlung Verwendung.

Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 , erhält man durch Chlorierung

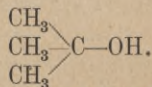
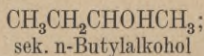
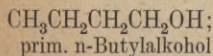
von Chloroform oder aus Chlorschwefel und Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Eisen



Tetrachlorkohlenstoff findet technisch Verwendung als Lösungsmittel für Fette, Harze usw.

Alkohole.

Allgemeines. Als Alkohole bezeichnet man Hydroxylderivate der Kohlenwasserstoffe. Man unterscheidet ein-, zwei-, drei- und mehrwertige Alkohole, je nach der Zahl der Hydroxylgruppen im Molekül. Verbindungen der Art, daß sich an einem und demselben Kohlenstoffatom mehr als eine Hydroxylgruppe befindet, sind mit ganz wenigen Ausnahmen nicht existenzfähig. Je nach der Bindung des Hydroxyls an ein primäres, sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom (siehe S. 19) spricht man von primären, sekundären, tertiären Alkoholen, z. B.:



tert. Butylalkohol

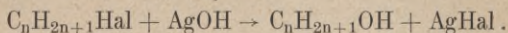
Für die einwertigen Alkohole sind zwei verschiedene Bezeichnungsweisen gebräuchlich: Benennung nach der Alkylgruppe („Methyl-alkohol“), oder Bildung des Namens durch Anhängung der Silbe -ol an die Bezeichnung des zugrundeliegenden Paraffins: Methanol, Äthanol, Hexanol usw. Zwei-, drei- und mehrwertige Alkohole werden analog durch Anhängung der Suffixe -diol, -triol usw. gekennzeichnet. Für die wichtigen unter den höherwertigen Alkoholen sind besondere Eigennamen gebräuchlich.

Gesättigte einwertige Alkohole.

Bildung:

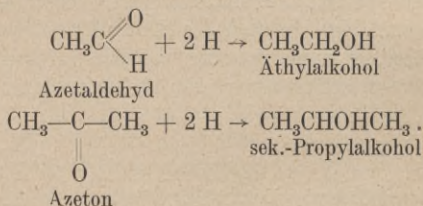
1. Gedanklich besonders einfach und grundsätzlich stets

gangbar ist der Weg der Darstellung aus Alkylhalogeniden mittels feuchten Silberoxydes



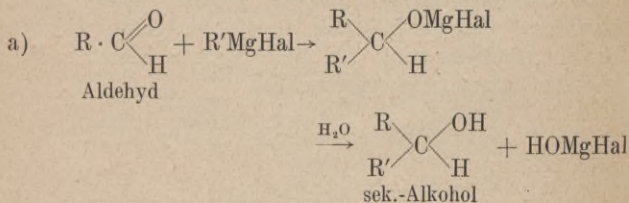
Praktische Bedeutung besitzt diese Reaktion nicht, vielmehr werden im allgemeinen die Alkylhalogenide umgekehrt aus den Alkoholen gewonnen (S. 34).

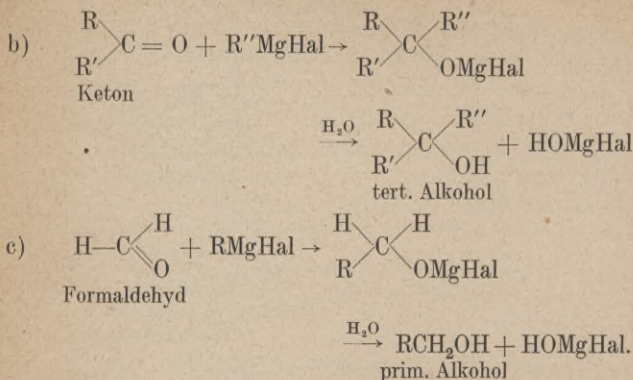
2. Ein anderer Weg zu den Alkoholen ist die Reduktion von Verbindungen mit der „Karbonylgruppe“ $\text{>C} = \text{O}$, also von Aldehyden und Ketonen. Aus Aldehyden werden primäre, aus Ketonen sekundäre Alkohole gebildet:



Die katalytische Hydrierung von Azetaldehyd zu Äthylalkohol besitzt technische Bedeutung (S. 44).

3. Präparativ wichtig, weil außerordentlich vielseitig, ist eine Darstellungsmethode, die in der Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogenid auf Aldehyde oder Ketone und in der Zersetzung der erhaltenen Produkte mittels Wasser besteht:



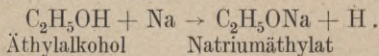


Von Aldehyden gelangt man so zu sekundären, von Ketonen zu tertiären Alkoholen; Anwendung von Formaldehyd führt zu primären Alkoholen.

Die technische Darstellung der handelswichtigen Alkohole geschieht nach besonderen Verfahren, die bei den Einzelbesprechungen der Alkohole geschildert werden sollen.

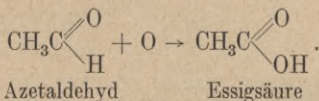
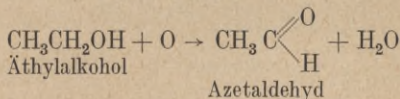
Eigenschaften. Die niedrigen Glieder der homologen Reihe sind flüssig, von C_{12} an sind die Alkohole fest. Alle sind farblos; die flüssigen besitzen charakteristischen Geruch und teils narkotische, teils giftige Wirkung auf den Organismus. Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol sind mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar, vom Butylalkohol an nimmt die Löslichkeit rasch ab.

Rein formal können die Alkohole mit den amphoteren Metallhydroxyden verglichen werden. Einerseits ist die Hydroxylgruppe durch Säurereste ersetzbar (Esterbildung, S. 51), andererseits kann aber auch das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch gewisse Metalle, vor allem Alkalimetalle, substituiert werden:

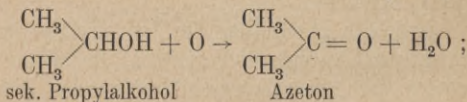


Von Wasser werden die Alkoholate („Methylat“, „Äthylat“ usw.) sofort zu Alkohol und Alkalihydroxyd hydrolysiert.

Gegen Oxydationsmittel, z. B. Chromsäure, verhalten sich primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole verschieden. Primäre Alkohole werden zunächst in Aldehyde, dann in Karbonsäuren verwandelt, und zwar in solche mit ebensoviel Kohlenstoffatomen wie sie selber aufwiesen:



Sekundäre Alkohole werden zu Ketonen oxydiert

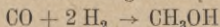


nur forcierte Behandlung treibt die Oxydation weiter und führt unter Aufspaltung des Moleküls bei der Carbonylgruppe zu Karbonsäuren (und zwar solchen von geringerer Kohlenstoffatomzahl).

Tertiäre Alkohole sind gegen Oxydationsmittel bei gemäßigten Versuchsbedingungen resistent. Energische Behandlung oxydiert unter Aufspaltung des Moleküls zu Karbonsäuren mit geringerer Kohlenstoffatomzahl.

Der Oxydationsverlauf gibt somit eine Handhabe zur Unterscheidung, ob ein primärer, sekundärer oder tertiärer Alkohol vorliegt.

Methylalkohol, CH_3OH , wird synthetisch in großem Maßstab aus Kohlenoxyd und Wasserstoff gewonnen.



Das notwendige Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch steht der Technik

Bei der „Kartoffelbrennerei“ gestaltet sich die Alkoholfabrikation wie folgt: Die Kartoffeln werden durch kurzes Dämpfen bei etwa 140° und erhöhtem Druck in einen homogenen Stärkekleister verwandelt. Diesem setzt man nach Abkühlung die Diastase in Form zerquetschter Gerstenkeimlinge („Malz“) zu. Bei 60° vollzieht sich die Verzuckerung im Verlauf von etwa 1 Stunde. Die erhaltene Maltose-lösung („süße Maische“) wird nunmehr mit Hefe versetzt und bei einer Temperatur von $20\text{--}30^{\circ}$ gehalten, bis der Gärungsprozeß nach etwa 2 Tagen zu Ende ist. Aus der vergorenen Maische, deren Alkoholgehalt etwa 15% beträgt, läßt sich durch geeignete Destillationsverfahren etwa 95% iger Alkohol gewinnen; höhere Konzentrierung ist durch einfache Destillation nicht zu erreichen, da schließlich ein binäres Gemisch von der konstanten Zusammensetzung $95,5\%$ Alkohol und $4,5\%$ Wasser übergeht. Durch Zusatz von Benzol läßt sich aber erreichen, daß das Wasser in Form eines nur 32% Alkohol enthaltenden ternären Gemisches Benzol-Wasser-Alkohol bei einem niedrigeren Siedepunkt übergeht als ihn der Alkohol zeigt; dieser bleibt mithin der Hauptmenge nach in der Destillierblase — nunmehr wasserfrei — zurück und braucht nur noch durch abermalige Destillation von dem Überschuß angewandten Benzols befreit zu werden.

Auch aus dem Polysaccharid Zellulose (Holz) kann Alkohol gewonnen werden; die Verzuckerung geschieht durch Behandeln des Polysaccharides mit kalter konzentrierter Salzsäure (Bergiusverfahren) oder mit heißer verdünnter Schwefelsäure (Schollerverfahren).

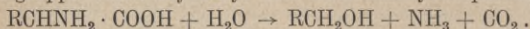
Synthetisch läßt sich Alkohol aus Azetylen auf dem Weg über Azetaldehyd (S. 32) gewinnen. Der Aldehyd wird katalytisch hydriert („Karbidsprit“).

In Fabrik und Laboratorium dient Äthylalkohol als wichtiges Lösungsmittel; er ist Ausgangsprodukt für viele pharmazeutische Produkte (Chloroform, Jodoform u. a.), dient in der Medizin als Desinfiziens und zur Konservierung anatomischer Präparate; in erheblicher Menge schließlich findet er Verwendung als Beimengung zu Motorenbenzin und -benzol. Weitaus die größte Menge von Alkohol wird indessen in Form von Genußmitteln verbraucht.

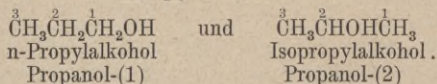
Reiner Alkohol, für welche Zwecke immer er reklamiert wird, ist staatlich hoch besteuert; nur der vergällte oder „denaturierte“, d. h. durch Zusatz von Methylalkohol und Pyridinbasen ungenießbar gemachte Alkohol ist steuerfrei.

Einige der höheren Paraffinalkohole sind Bestandteile des sogenannten Fuselöls, eines bei der technischen Alkoholgärung anfallenden Nebenproduktes, so n-Propylalkohol, Isobutylalkohol,

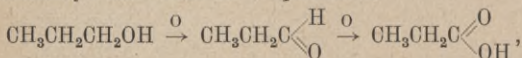
zwei Amylalkohole, Hexyl- und Heptylalkohole. Sie entstammen nicht, wie der Äthylalkohol, dem Zucker, sondern den Eiweißstoffen der Rohprodukte. Durch die Wirkung der Hefe erfolgt bei den Spaltprodukten des Eiweiß, den Aminosäuren, Ersatz der Aminogruppe durch Hydroxyl und Kohlendioxydabspaltung:



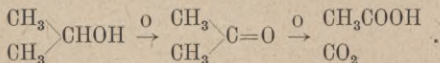
Es existieren zwei Propylalkohole:



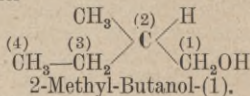
Nach dem auf S. 42 Gesagten sind sie durch Oxydation voneinander zu unterscheiden. Chromsäure überführt n-Propylalkohol in Propionaldehyd und dann in Propionsäure,



während aus dem sekundären Alkohol zunächst Azeton, bei energischer Einwirkung nebeneinander Kohlendioxyd und Essigsäure gebildet wird:



Von der Formel des Butylalkohols (Butanols), $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, sind vier Isomere denkbar; sie sind sämtlich bekannt. Unter den isomeren Amylalkoholen (Pentanol), $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, befinden sich zwei, die miteinander optisch isomer sind (siehe S. 15), nämlich die beiden Antipoden der Formel

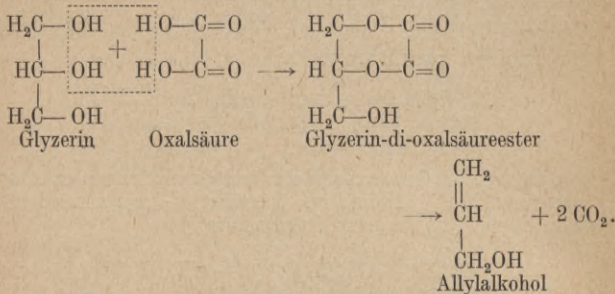


(Das asymmetrische Kohlenstoffatom ist durch den Druck hervorgehoben.) Das eine der beiden Isomeren, die linksdrehende Form, ist Hauptbestandteil des aus dem Fuselöl zu gewinnenden Gärungs-amyalkohols.

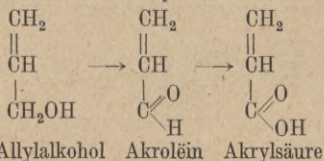
Cetylalkohol, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{OH}$, Schmelzpunkt 50° , kommt im Walrat, einem in der Schädelhöhle des Pottwales zu findenden Öl, vor. Myrizylalkohol, $\text{C}_{31}\text{H}_{63}\text{OH}$, Schmelzpunkt $85,5^\circ$, findet sich als Palmitinsäureester im Bienenwachs.

Ungesättigte einwertige Alkohole.

Allylalkohol, $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OH}$, Sdp. 97° , wird durch Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure dargestellt; als Zwischenprodukt bildet sich ein Oxalsäureester des Glycerins:

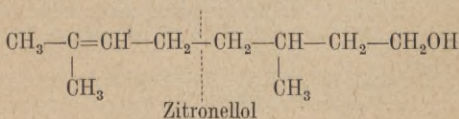


Oxydation überführt Allylalkohol in den entsprechenden Aldehyd (Akrolöin) und weiter in Akrylsäure.



Einige höhere Alkohole der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OH}$ kommen frei oder verestert als Pflanzenduftstoffe vor; sie werden technisch durch Auspressung, Extraktion oder Wasserdampfdestillation von Blüten, Blättern oder Wurzeln gewonnen und für die Fabrikation von Riechstoffen verwendet, so Zitronellol und die nah verwandten Verbindungen Geraniol, Linalool, Farnesol.

Zitronellol und Geraniol duften wie Rosen, Linalool wie Mailöckchen und Farnesol wie Lindenblüten.

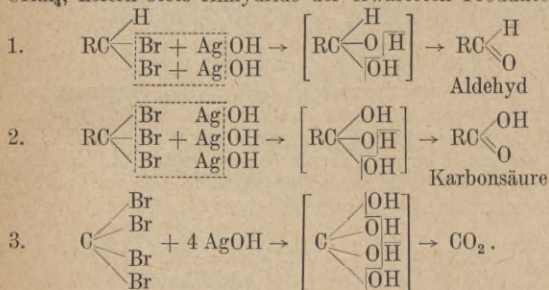


Die Formel läßt die Aneinanderreihung von Isoprenmolekülen erkennen (vgl. S. 30).

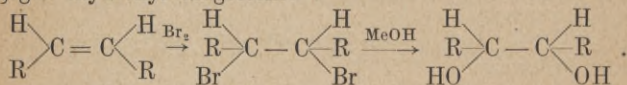
Mehrwertige Alkohole.

Verbindungen mit zwei oder mehreren Hydroxylgruppen im Molekül sind, von ganz wenigen Ausnahmen abgesehen, derart konstituiert, daß sich am gleichen Kohlenstoffatom nie mehr als eine Hydroxylgruppe befindet.

Reaktionen, die zu einer „Häufung“ von Hydroxylgruppen führen sollten, wie z. B. die dem Darstellungsgang einwertiger Hydroxylverbindungen (S. 40) analoge Einwirkung von Silberhydroxyd auf Halogenderivate vom Typ $RCHHal_2$, $RCHAl_3$, $CHal_4$, liefern stets Anhydride der erwarteten Produkte:



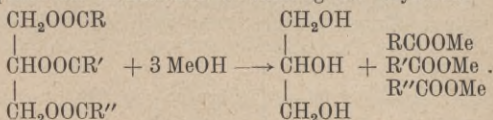
Unter den zweiwertigen Alkoholen, den sogenannten Glykolen, sind die mit benachbarten hydroxylierten Kohlenstoffatomen ($RCHOH \cdot CHOHR$) präparativ verhältnismäßig leicht zugänglich. Sie werden aus Olefinen (S. 25) durch Halogenaddition und nachfolgenden Austausch des Halogens gegen Hydroxyl dargestellt:



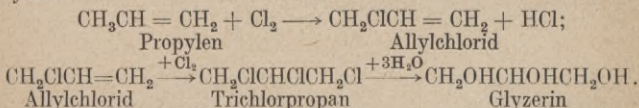
Die Hydroxyle der Glykole zeigen die gleichen Eigenschaften wie die der einwertigen Alkohole; so sind sie durch Halogen ersetzbar, zu Alkoholat-, Ester- und Ätherbildung befähigt und zeigen Oxydationsmitteln gegenüber verschiedenes Verhalten, je nachdem ob sie an primären, sekundären oder tertiären Kohlenstoffatomen sitzen.

Äthylenglykol, Glykol, $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$, eine viskose, süßschmeckende Flüssigkeit ($\gamma\lambda\upsilon\kappa\upsilon\varsigma$ süß), wird nach dem oben gegebenen Schema in technischem Maßstab hergestellt: Addition von Chlor an Äthylen und Hydrolyse des Äthylenchlorids.

Glyzerin, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, ist in der Natur sehr verbreitet: sämtliche tierischen und pflanzlichen Fette und Öle sind Ester dieses Alkohols mit organischen Säuren („Glyzeride“). Die „Verseifung“ dieser natürlichen Glyzeride (siehe S. 71) ist die Hauptquelle der technischen Gewinnung des Glyzerins.

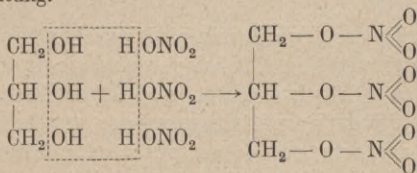


Eine andere Darstellungsmöglichkeit ist die Vergärung von Zucker bei Gegenwart von Natriumbisulfit (siehe S. 117). Neuerdings wird Glyzerin technisch auch aus Propylen dargestellt. Bei $400 - 600^\circ$ reagiert Chlor mit Propylen anstatt unter Addition substituierend und bildet Allylchlorid. Dieses wird mit Chlor zu Trichlorpropan umgesetzt und das Trichlorpropan wird zu Glyzerin hydrolysiert:



Glyzerin ist gleich dem Glykol eine viskose Flüssigkeit von süßlichem Geschmack; es ist sehr hygroskopisch, mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis mischbar, in Äther unlöslich. Entsprechend seiner dreifachen Alkoholfunktion vermag es drei Reihen von Estern zu bilden, je nachdem ob eine, zwei oder drei Hydroxylgruppen verestert werden.

Der Trisalpetersäureester, „Nitroglyzerin“, besitzt als Explosivstoff Bedeutung.



Die Bezeichnung „Nitroglyzerin“ ist unrichtig, denn Nitroverbindungen sind allgemein durch die Gruppierung $C-NO_2$ gekennzeichnet; hier dagegen liegt ein gewöhnlicher Salpetersäureester, also die Gruppierung $C-O-NO_2$, vor.

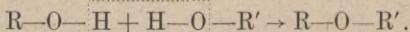
Für technische Zwecke wird das Nitroglyzerin nicht in flüssiger Form verwendet, sondern, aufgesaugt von Kieselgur, pulverig als „Dynamit“, oder in Mischung mit Nitrozellulose als „Sprenggelatine“.

Außer zur Verarbeitung auf Sprengstoffe findet Glyzerin noch auf den verschiedensten anderen Gebieten Verwendung: so zur Herstellung von kosmetischen Mitteln, weil es verschiedene Stoffe löst und sehr leicht in die Haut eindringt; zur Fabrikation von Druckschwärze; zu Appreturzwecken.

Die vier- und mehrwertigen Alkohole, bei Zimmertemperatur kristalline Substanzen, können durch Reduktion der entsprechenden Monosaccharide gewonnen werden.

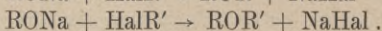
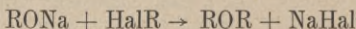
Äther. $R-O-R'$.

Als Äther bezeichnet man Verbindungen, die durch Austritt von Wasser zwischen zwei alkoholischen Hydroxylgruppen gebildet werden:



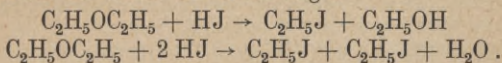
Sind die beiden an das Sauerstoffatom gebundenen Kohlenwasserstoffreste identisch, so spricht man von „einfachen“ Äthern ($R-O-R$), andernfalls von „gemischten“ Äthern ($R-O-R'$).

Präparativ führt die Wasserabspaltung aus Alkohol nur bei den niedrigen Gliedern der homologen Reihe zu günstiger Ausbeute. Als allgemein anwendbare Darstellungsmethode dient dagegen die Reaktion zwischen Alkoholaten und Alkylhalogeniden.



Die Äther sind chemisch sehr indifferent. Mit Natriummethall, Alkalien, Säuren, Phosphorhalogeniden reagieren sie bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht. Halogenwasser-

stoff, insbesondere Jodwasserstoff, zersetzt bei erhöhter Temperatur im Sinne der Gleichungen

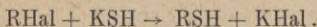


Diäthyläther, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, kurzweg „Äther“ genannt, wird technisch durch Wasserabspaltung aus Äthylalkohol dargestellt: entweder durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure (daher der alte Name „Schwefeläther“) oder durch Überleiten von Alkoholdämpfen über Tonerde, die auf etwa 250° erhitzt ist. Äther ist eine Flüssigkeit von sehr geringer Viskosität und geringem spezifischem Gewicht ($D = 0,72$). Wegen des niedrigen Siedepunktes (36°) und kleiner Verdampfungswärme ist Äther schon bei Zimmertemperatur sehr flüchtig. Ätherdampf-Luftgemische sind in weitem Mischungsverhältnis explosiv. Im Laboratorium dient Äther als vielseitiges Lösungsmittel, in der Medizin als Narkosemittel.

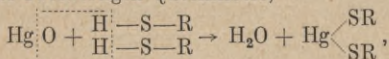
Thioalkohole und Thioäther.

Können die Alkohole ROH und die Äther ROR formal als Mono- bzw. Di-alkylderivate des Wassers $\text{H} - \text{O} - \text{H}$ aufgefaßt werden, so sind die Thioalkohole RSH und Thioäther RSR analog als Substitutionsprodukte des Schwefelwasserstoffs $\text{H} - \text{S} - \text{H}$ zu betrachten.

Thioalkohole werden gebildet, wenn man auf Alkylhalogenid anstatt Kaliumhydroxyd (Alkoholdarstellung!) Kaliumhydrosulfid einwirken läßt:

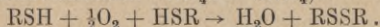


Thioalkohole sind schwache Säuren, die sich, in Wasser nur wenig löslich, in Alkalilauge unter Salzbildung glatt auflösen. Auch Schwermetallsalze der Thioalkohole sind bekannt, z. B. Verbindungen des zweiwertigen Quecksilbers,

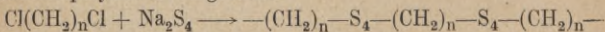


deren Entdeckung vor alters zu der Bezeichnung der Klasse RSH als „Merkaptane“ Anlaß gab. Die Salze der Thioalkohole oder Mercaptane werden „Merkaptide“ genannt.

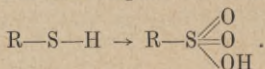
Die Mercaptane besitzen beispiellos durchdringenden widerlichen Geruch. Bei gelinder Oxydation — z. B. unter der Einwirkung von Luftsauerstoff — gehen sie in Dialkyldisulfide über (in Analogie zur Umwandlung des Ammoniumhydrosulfids NH_4SH in das „gelbe Schwefelammon“ $\text{NH}_4\text{S} - \text{SNH}_4$):



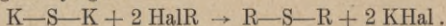
Zur Klasse der Alkylpolysulfide gehören die Thioplaste („Perduren“ oder „Thiokol“), quellbeständige kautschukähnliche Werkstoffe. Sie werden durch Erwärmen von Dichlorparaffinen mit Natriumpolysulfid hergestellt.



Energische Oxydation von Mercaptanen führt zu Sulfonsäuren, Verbindungen, die den Schwefligsäureestern isomer sind



Thioäther lassen sich aus sekundärem Kaliumsulfid (K_2S) und Halogenalkyl gewinnen:

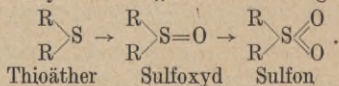


Ein anderer Darstellungsweg besteht in der Einwirkung von Halogenalkyl auf Mercaptid,

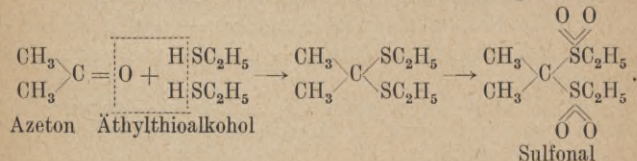


Dichlordiäthylthioäther („Lost“, „Gelbkreuz“), eine ätzende, farblose Flüssigkeit gehört zu den wirksamsten chemischen Kampfstoffen.

Durch gemäßigte Oxydation werden Thioäther in „Sulfoxyde“, durch stärkere Oxydation in „Sulfone“ übergeführt:



Zu den Sulfonen rechnet das Schlafmittel „Sulfonal“. Dargestellt wird es durch Kondensation von Azeton mit Äthylthioalkohol und Oxydation der erhaltenen Verbindung mittels Kaliumpermanganat

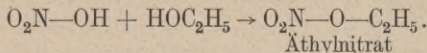


Ester anorganischer Säuren.

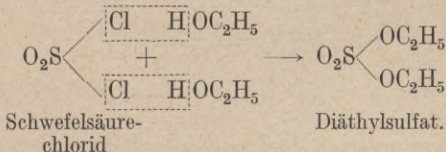
Die durch Vereinigung von Alkohol mit Säuren unter Wasser-
austritt entstehenden Verbindungen werden Ester genannt.

Für die Darstellung der Ester anorganischer Säuren kommen hauptsächlich drei Wege in Betracht:

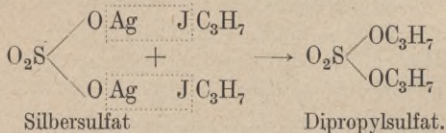
1. Direkte Einwirkung der Säure auf den Alkohol



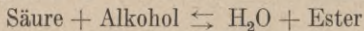
2. Einwirkung von Säurechloriden auf Alkohole:



3. Umsetzung von Silbersalzen mit Alkylhalogeniden



Die Reaktion

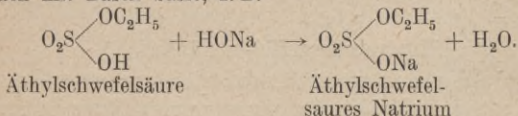


ist umkehrbar. Bei gewöhnlicher Temperatur werden die Ester von Wasser langsam hydrolysiert. Rascher findet diese Spaltung beim Kochen mit Alkali oder verdünnten Säuren statt.

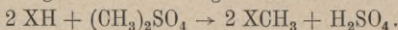
Die Ester der Halogenwasserstoffsäuren, die Alkylhalogenide, wurden bereits besprochen (S. 34).

Von der Schwefelsäure leiten sich — analog den primären und sekundären Salzen — primäre und sekundäre Ester ab.

Die primären Ester, meist als „Alkylschwefelsäuren“ bezeichnet, sind stark saure, in Wasser lösliche Flüssigkeiten. Sie bilden mit Basen Salze, z. B.

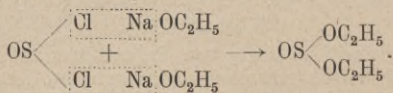


Unter den sekundären Estern, öligen, in Wasser unlöslichen Verbindungen, ist das Dimethylsulfat präparativ wichtig. Seine Methylgruppen lassen sich auf dem Weg doppelter Umsetzung leicht in mannigfache Verbindungen einführen:



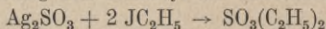
Schwefligsäureester und Sulfonsäureester.

Schwefligsäurediäthylester entsteht bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Thionylchlorid

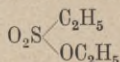


Er leitet sich von der „symmetrischen“ Formel der schwefligen Säure ab.

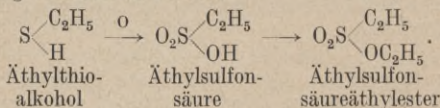
Bei Einwirkung von Jodäthyl auf Silbersulfid



erhält man dagegen eine isomere Verbindung, der die Formel

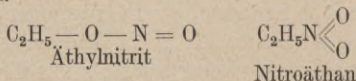


zugeschrieben werden muß, weil die Verbindung identisch ist mit dem durch Oxydation von Äthylthioalkohol und darauf folgende Veresterung erhältlichen Produkt

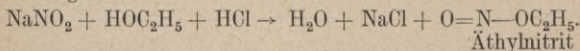


Salpetrigsäureester.

Die Ester der salpetrigen Säure sind isomer mit den Nitroverbindungen.



Äthylnitrit wird aus Natriumnitrit und alkoholischer Salzsäure hergestellt

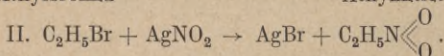
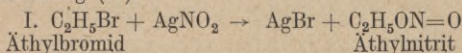


Phosphorsäureester.

Die Phosphorsäureester haben physiologisch außerordentliche Bedeutung. Für den Kohlehydratstoffwechsel (alkoholische Gärung, Glykolyse) ist die Veresterung des Zuckers und der Intermediärprodukte mit Phosphorsäure Voraussetzung. In den in allen Zellen und Geweben vorhandenen „Phosphatiden“ (s. S. 57) ist die Phosphorsäure mit Glycerin verestert. Ferner ist veresterte Phosphorsäure ein charakteristischer Bestandteil zahlreicher Vitamine und Coenzyme und der Nukleinsäuren in den Zellkernen.

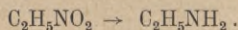
Nitroparaffine.

Während die Einwirkung von Kaliumnitrit auf Halogenalkyl ausschließlich Salpetrigsäureester liefert, wird bei Behandlung von Silbernitrit mit Halogenalkyl neben Salpetrigsäureester (I) eine isomere Verbindung gewonnen, in der das Alkyl unmittelbar mit dem Stickstoffatom der NO_2 -Gruppe verknüpft ist, eine sogenannte Nitroverbindung (II):



Nitroäthan

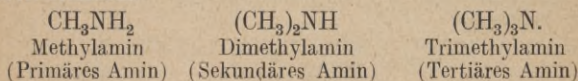
Im chemischen Verhalten unterscheiden sich die Nitroparaffine von den isomeren Salpetrigsäureestern in erster Linie dadurch, daß sie nicht verseifbar sind und bei der Reduktion in primäre Amine übergehen.



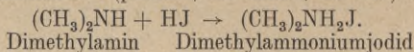
Alkylnitrite dagegen sind durch verdünnte Kalilauge glatt verseifbar, bei der Reduktion liefern sie Alkohol und Ammoniak.

Amine.

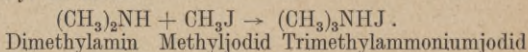
Als Amine bezeichnet man die Kohlenwasserstoffderivate des Ammoniaks. Je nachdem, ob ein, zwei oder drei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt sind, spricht man von primären, sekundären und tertiären Aminen.



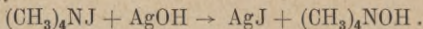
Gleich dem Ammoniak addieren die Amine Säuren, wobei „Alkylammoniumsalze“ (primäre, sekundäre, tertiäre) entstehen:



Zur selben Verbindungsklasse gelangt man durch Addition von Halogenalkyl an Amin:

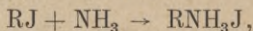


Trimethylamin und Jodmethyl vereinigen sich zu Tetramethylammoniumjodid, einer Verbindung, aus der durch Einwirkung feuchten Silberoxydes Tetramethylammoniumhydroxyd zu gewinnen ist:

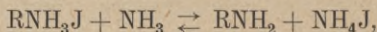


Das Tetramethylammoniumhydroxyd entspricht dem in wässrigem Ammoniak anzunehmenden Ammoniumhydroxyd, ist jedoch eine viel stärkere Base.

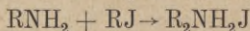
Bildungsweisen. Läßt man Alkylhalogenid auf Ammoniak einwirken, so bleibt es meist nicht bei der Bildung eines Monoalkylammoniumsalzes,



sondern es entstehen neben dem primären auch sekundäre, tertiäre und quaternäre Ammoniumhalogenide. Aus dem zunächst erhaltenen primären Salz wird nämlich durch überschüssiges Ammoniak teilweise das freie Amin gebildet,

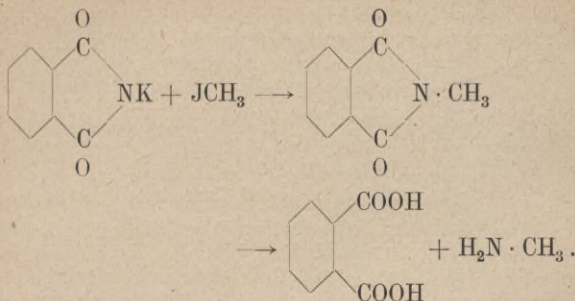


dieses ist der neuerlichen Alkylierung zugänglich,



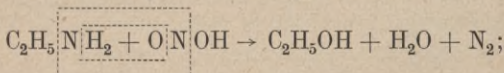
usf.

Die ausschließliche Gewinnung primärer Amine kann durch Reduktion von Nitrilen, $\text{RCN} \rightarrow \text{RCH}_2\text{NH}_2$; Reduktion von Oximen oder Hydrazonen, $\text{RCH}=\text{NOH} \rightarrow \text{RCH}_2\text{NH}_2$; $\text{RCH}=\text{N}-\text{NH}_2 \rightarrow \text{RCH}_2\text{NH}_2 + \text{NH}_3$; oder Alkylierung von Phthalimidkalium (S. 169) und anschließende Spaltung geschehen.

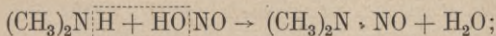


Reaktionen der Amine. Analytisch lassen sich primäre, sekundäre und tertiäre Amine an ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure unterscheiden:

Primäre Amine geben Alkohol, Wasser und Stickstoff

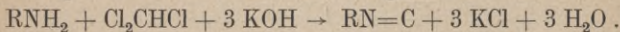


sekundäre Amine geben sogenannte Nitrosamine, gelbe, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeiten, die durch starke Säuren wieder in sekundäre Amine zurückzuverwandeln sind:



tertiäre Amine sind gegen salpetrige Säure beständig.

Ein scharfer Nachweis für primäre Amine ist die Umsetzung mit Chloroform und Kalilauge zu Isonitrilen

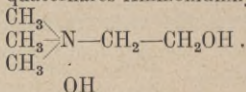


Die drei Methylamine und das primäre Äthylamin sind gleich dem Ammoniak Gase und äußerst leicht wasserlöslich. Die mittleren Glieder der homologen Reihe sind Flüssigkeiten.

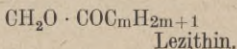
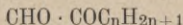
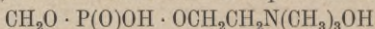
Tetraalkylammoniumsalze, in denen alle vier Alkylreste verschieden sind, können in optisch aktive Formen zerlegt werden. Aller Wahrscheinlichkeit nach sind die für die optische Isomerie verantwortlichen homöopolar gebundenen vier Alkylgruppen tetraedrisch um das Stickstoffatom gruppiert. Der fünfte Ligand

ist am Zustandekommen der Isomerie unbeteiligt, denn er ist durch eine heteropolare, also ungerichtete Valenz, gebunden, die ihn in seiner Lage relativ zu den anderen vier Liganden nicht fixiert, sondern ihn lediglich auf einen bestimmten Abstand vom Zentralatom festlegt.

Zwei Oxyamine oder Aminoalkohole kommen in der Natur häufig vor, teils frei, teils als Bestandteile der physiologisch wichtigen Phosphatide, nämlich das „Cholamin“, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, und das „Cholin“, ein quaternäres Ammoniumhydroxyd der Formel



Als Phosphatide bezeichnet man fettähnliche Substanzen, die sich aus Glycerin, Fettsäuren, Phosphorsäure und einer basischen Komponente nach folgendem Prinzip aufbauen: Ein Molekül Orthophosphorsäure ist einerseits mit einer Hydroxylgruppe eines Moleküls Glycerin, andererseits mit einem Aminoalkohol verestert. Die zwei restlichen Hydroxylgruppen des Glycerins sind durch Fettsäuren verestert. Die am besten bekannte Gruppe der Phosphatide, die Lezithine, enthalten als basische Komponente Cholin:

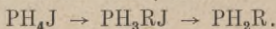


Phosphine.

Die den Alkylderivaten des Ammoniaks entsprechenden Derivate des Phosphorwasserstoffs PH_3 , die Phosphine, besitzen gleich den Aminen Additionsvermögen gegenüber Säuren, die quaternären Phosphoniumbasen R_4POH sind ebenso starke Basen wie die Tetraalkylammoniumhydroxyde.

Die Alkylphosphine sind, abgesehen vom gasförmigen Monomethylphosphin, Flüssigkeiten, in Wasser nicht löslich. Sie sind autoxydabel, einige sogar selbstentzündlich.

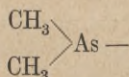
Dargestellt werden die Phosphine durch Alkylierung von Phosphoniumjodid PH_4J und Spaltung der erhaltenen Alkylphosphoniumjodide mittels Alkali, z. B.:



Alkylarsenverbindungen.

Vom Arsenwasserstoff AsH_3 leiten sich die Alkylarsine und Alkylarsoniumverbindungen ab. Im Unterschied zu den Aminen und Phosphinen fehlt den Arsinen das Vermögen, Säure zu addieren; dagegen sind Trialkylarsine befähigt, Alkylhalogenid anzulagern und Tetraalkylarsoniumhalogenid zu bilden.

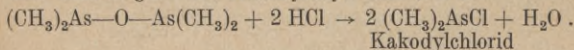
Größeres Interesse als die Arsine besitzen die sogenannten „Kakodyl“-Derivate (κακωδής übelriechend), Verbindungen, denen die Atomgruppe



(Kakodylgruppe) gemeinsam ist.

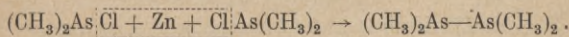
Beim Erhitzen von arseniger Säure mit Kaliumazetat wird $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{O}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$, Kakodyloxyd, erhalten.

Mit Säuren gibt das Kakodyloxyd Salze, z. B.



Die dem aliphatischen Kakodylchlorid entsprechende Verbindung Diphenylarsinchlorid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$, sowie das Diphenylarsinzyanid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCN}$ fanden im Krieg als „Blaukreuzkampfstoffe“ Verwendung.

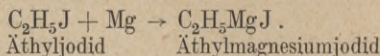
Mittels Zink läßt sich Kakodylchlorid weiterhin in Dikakodyl überführen

**Metallorganische Verbindungen.**

Unter den Alkylverbindungen der Metalle¹⁾ besitzen weitaus die größte Wichtigkeit die Organomagnesiumverbindungen. Die nach ihrem Entdecker gewöhnlich „Grignardsche Verbindungen“ genannten Organomagnesiumhalogenide werden

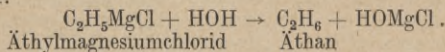
¹⁾ J. Schmidt, Organometallverbindungen II. Teil. Stuttgart 1934. — F. Runge, Organometallverbindungen I. Teil. Organomagnesiumverbindungen. Stuttgart 1932.

dargestellt durch Einwirkung von Kohlenwasserstoffhalogenid auf Magnesiummetall in trockenem Äther, z. B.

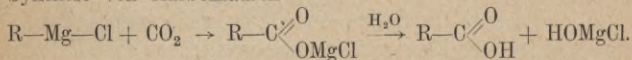


Die Grignard-Verbindungen sind für die synthetische Chemie sehr wertvoll, denn sie lassen sich mit außerordentlich vielen Typen organischer und anorganischer Stoffe umsetzen.

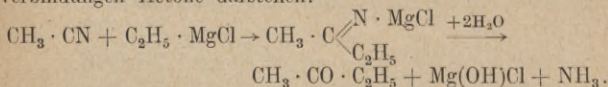
Mit Wasser zersetzen sie sich unter Bildung von Kohlenwasserstoffen:



In der Einwirkung von Kohlendioxyd besteht eine wichtige Synthese von Karbonsäuren



Aus Nitrilen lassen sich durch Umsetzung mit Grignardverbindungen Ketone darstellen:



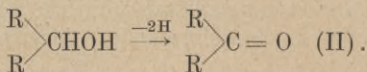
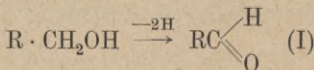
Aldehyde liefern sekundäre, Ketone tertiäre Alkohole (siehe S. 40).

Nach dem Schema $n\text{RMgHal} + \text{MeHal}_n \rightarrow \text{Me}(\text{R})_n + n\text{MgHal}_2$ gelingt es, Metallhalogenide in metallorganische Verbindungen überzuführen. U. a. wurden auf diesem Weg Organoverbindungen folgender Metalle dargestellt:

Be, Cr, Zn, Cd, Hg, Th, Ge, Sn, Pb, Bi.

Aldehyde und Ketone.

Bei der Oxydation primärer Alkohole entstehen Aldehyde (I), bei der Oxydation sekundärer Alkohole Ketone (II):

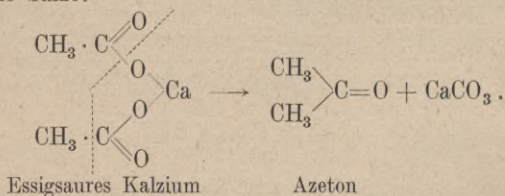


Gemeinsam ist beiden Verbindungsklassen, den Aldehyden wie den Ketonen, die „Karbonylgruppe“ >C=O ; im ersten Fall ist die Karbonylgruppe an einen Kohlenwasserstoffrest und ein Wasserstoffatom, im zweiten an zwei Kohlenwasserstoffreste gebunden.

Das Wort Aldehyd ist gebildet aus Alkohol dehydrogenatus und deutet den erfolgten Wasserstoffentzug an. Die Benennung der einzelnen Aldehyde lehnt sich an die der zugehörigen Säuren an (Azetaldehyd — acidum aceticum; Formaldehyd — acidum formicicum usw.). Der Gattungsname „Keton“ ist vom ersten Glied der homologen Reihe, dem „Azeton“, herzuleiten. Die einzelnen Ketone werden nach den Alkylgruppen benannt, die sie enthalten ($\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ Methyl-äthyl-keton).

Die erwähnte Oxydation der Alkohole läßt sich in wässriger Lösung mit Bichromat und Schwefelsäure durchführen, oder dadurch, daß man die Dämpfe der Alkohole mit Luft gemischt über $250\text{--}400^\circ$ heißes Kupfer als Reaktionskatalysator leitet.

Ketone entstehen auch bei trockener Destillation fettsaurer Salze:



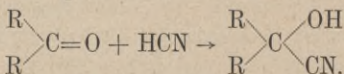
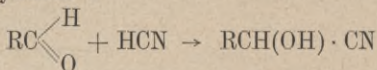
Gemeinsame Reaktionen der Aldehyde und Ketone. Die Umsetzungen der Aldehyde und Ketone können einerseits durch den ungesättigten Zustand der Karbonylgruppe >C=O bedingt sein und bestehen diesfalls in Additionsvorgängen. Andererseits sind auch zahlreiche Reaktionen bekannt, bei denen das doppeltgebundene Sauerstoffatom substituiert wird.

Additionsreaktionen.

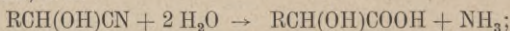
1. Naszierender Wasserstoff reduziert die Aldehyde und Ketone zu primären bzw. sekundären Alkoholen.

2. Mit primärem Natriumsulfit, NaHSO_3 , werden in konzentrierter Lösung gut kristallisierende Additionsverbindungen der Molekülzusammensetzung 1:1 gebildet. Behandlung mit verdünnter Alkali- oder Sodalösung verwandelt in Aldehyd bzw. Keton zurück.

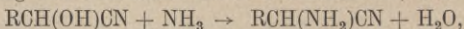
3. Addition von Zyanwasserstoff führt zu „Oxynitrilen“ oder „Zyanhydrinen“:



Aus den Oxynitrilen lassen sich durch Verseifung α -Oxysäuren darstellen, z. B.



Einwirkung von Ammoniak liefert α -Aminonitrile, z. B.

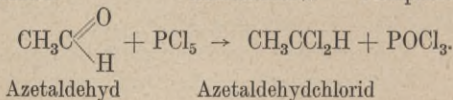
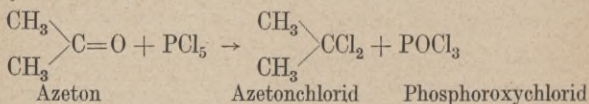


die durch Verseifung α -Aminosäuren gewinnen lassen.

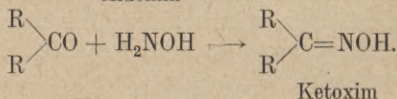
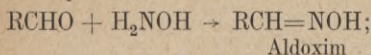
Umsetzung mit Magnesiumhalogenalkylen (Seite 40) läßt aus Aldehyden sekundäre, aus Ketonen tertiäre Alkohole darstellen.

Substitutionsreaktionen.

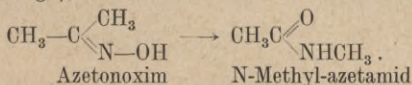
Phosphorpentachlorid führt zu Ketchloriden bzw. Aldehydchloriden, z. B.



Bei der Umsetzung mit Hydroxylamin entstehen aus Aldehyden „Aldoxime“, aus Ketonen „Ketoxime“

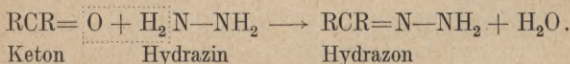


Ketoxime erfahren unter gewissen Bedingungen eine merkwürdige Umlagerung zu substituierten Säureamiden („Beckmannsche Umlagerung“), z. B.:

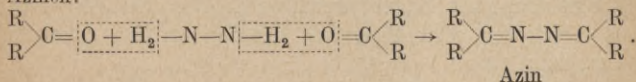


Der Mechanismus der Beckmannschen Umlagerung ist noch nicht geklärt.

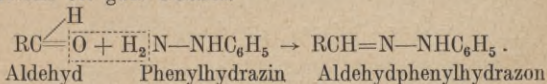
Der Oximbildung analoge Reaktionen erfolgen bei der Einwirkung von Hydrazin:



Oft bleibt die Umsetzung mit Hydrazin nicht bei der Bildung von Hydrazonen stehen, sondern führt weiter zu sogenannten Azinen:



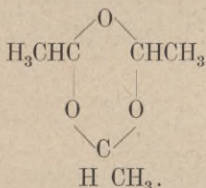
Die Umsetzungsprodukte mit Phenylhydrazin, die „Phenylhydrazone“, leisten wegen guten Kristallisationsvermögens für die präparative Abscheidung wie für die Identifizierung der Aldehyde und Ketone oft gute Dienste.



Spezielle Reaktionen der Aldehyde.

Während Ketone gegen Oxydationsmittel resistent sind, und nur unter Zerstörung des Moleküls oxydiert werden können,

Eine zweite, von der Aldolkondensation verschiedene Art von Molekülverkettung bei den Aldehyden vollzieht sich ohne Entstehung neuer C,C-Bindungen durch Bildung von Sauerstoffbrücken. Eine solche Verkettung kommt z. B. zustande, wenn man Azetaldehyd mit einer geringen Menge konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Das erhaltene Produkt wird „Paraldehyd“ genannt und besitzt wahrscheinlich folgende Struktur



Charakteristisch für Polymerisationen dieser zweiten Art ist, daß sie leicht rückgängig gemacht werden können. Paraldehyd geht z. B. durch Destillation ohne weiteres wieder in monomeren Azetaldehyd über.

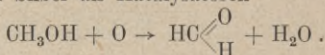
Formaldehyd, $\text{HC} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$, ist das erste Umwandlungsprodukt der zu den Kohlehydraten führenden pflanzlichen Assimilation der Kohlensäure und als solches für den Kreislauf des Lebens von fundamentaler Bedeutung. Der tierische Organismus ist bekanntlich auf die Zufuhr von Nährstoffen angewiesen, deren exotherme Oxydation den Energiebedarf seiner Lebensfunktionen zu decken hat. Endprodukt der tierischen Verbrennungsprozesse ist die Kohlensäure, die höchste Oxydationsstufe des Kohlenstoffs. Die Leistung der Pflanze ist es, dieses Verbrennungsprodukt in endothermer Reaktion unter Verwertung der Energie der Sonnenstrahlen wieder zu reduzieren und damit neuerlich exothermen Prozessen zugänglich zu machen.

Stöchiometrisch wird die Reduktion von Kohlensäure zu Formaldehyd wiedergegeben durch die Gleichung $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{O}_2$. In Übereinstimmung damit wird bei der pflanzlichen Atmung auf ein Mol assimilierter Kohlensäure genau ein Mol Sauerstoff entbunden und ausgeatmet.

Der weitere Aufbau der Substanz nimmt zunächst jedenfalls den Weg der Aldolkondensation, der zu den Kohlehydraten führt (S. 101).

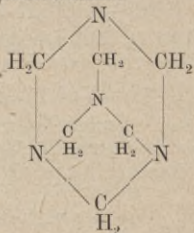
Den Prozeß der Verwandlung von Kohlendioxyd in Formaldehyd, die sogenannte Assimilation, ohne Mitwirkung der lebenden Pflanze zu realisieren — wie man etwa die alkoholische Gärung mittels des Preßsaftes von Hefezellen hervorrufen kann —, ist bis jetzt nicht geglückt.

Technisch geschieht die Darstellung des Formaldehyds durch Oxydation von Methylalkohol mit Luftsauerstoff unter Anwendung von Kupfer oder Silber als Katalysatoren



Formaldehyd, bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, ist in Wasser leicht löslich. Die handelsübliche wässrige Lösung, „Formol“ oder „Formalin“, ist etwa 40prozentig.

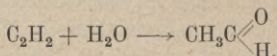
Mit Ammoniak reagiert Formaldehyd unter Bildung von sogenanntem Hexamethylenetetramin:



In der Pharmazie ist diese Verbindung unter dem Namen Urotropin als harntreibendes und Harnwege desinfizierendes Mittel eingeführt.

Formaldehyd dient zu verschiedenen Zwecken. Besonders wichtig sind die Kondensationsprodukte mit Phenol (Seite 158). Eiweiß wird von Formaldehyd unter Bildung von chemisch wie physikalisch sehr widerstandsfähigen Produkten „gegerbt“. „Galalith“ ist ein Produkt aus Formaldehyd und Kasein. Auf die Gerbwirkung gegenüber Eiweiß geht auch die Verwendung als Desinfektions- und Konservierungsmittel (bakterizide Wirkung!) zurück.

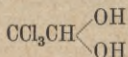
Azetaldehyd, Siedepunkt 21° , wird technisch aus Azetylen dargestellt.



Die Hydratisierung geht glatt von statten, wenn das Azetylen

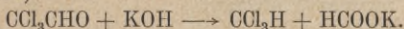
in heiße, verdünnte Schwefelsäure eingeleitet wird, die etwas Quecksilbersulfat als Katalysator enthält. Der Azetaldehyd spielt eine Rolle als Zwischenprodukt bei der Essigsäureherstellung, bei der Butadiensynthese und bei anderen Verfahren.

Trichlorazetaldehyd, „Chloral“, CCl_3CHO , eine ölige Flüssigkeit, wird aus Äthylalkohol und Chlor dargestellt. Bei Vermischung mit Wasser entsteht ein kristallisiertes Hydrat, dem wahrscheinlich die Formel

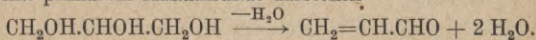


zuzuschreiben ist, weil mehrere Nachweisreaktionen, die für die Gruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ spezifisch sind, versagen.

Chloralhydrat ist ein vielverwendetes Schlafmittel. Von wässrigem Alkali wird Chloral in Chloroform und Ameisensäure gespalten (vgl. Seite 37):



Akrolein, $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$, läßt sich durch Erhitzen von Glycerin mit primärem Kaliumsulfat darstellen.



Die Verbindung besitzt sehr unangenehmen scharfen Geruch.

Zitral, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, der dem Geraniol (Seite 46) entsprechende Aldehyd, kommt als Bestandteil ätherischer Öle vor.

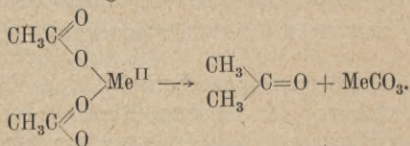
Glyoxal $\text{H} \begin{array}{l} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{O} \end{array} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ ist der einfachste Dialdehyd; gelbe,

bei 15° schmelzende Kristalle. Die Verbindung polymerisiert sich sehr leicht und ist monomolekular nur kurze Zeit haltbar. Die Darstellung kann u. a. durch gelinde Oxydation des zugehörigen Alkohols, des Glykols, erfolgen. Oxydation des Aldehyds führt zu Oxalsäure.

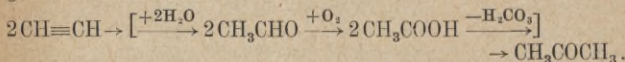
Ketone.

Allgemeine Eigenschaften und Bildungsweisen, welche die Ketone mit den Aldehyden gemeinsam haben, sind auf Seite 60 besprochen. Als Unterschiede der Ketone von den Aldehyden ist das Fehlen der Oxydierbarkeit hervorzuheben — Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung z. B. werden von Ketonen nicht reduziert — sowie der Mangel an Polymerisationsneigung.

Azeton, Siedepunkt 55°, wird technisch entsprechend der für Ketone allgemein gültigen Darstellungsweise durch thermische Zersetzung von Azetaten gewonnen:



Ausgangsprodukt des Verfahrens ist entweder der aus „Holzessig“ durch Neutralisation mittels Kalkmilch erhaltene „Graukalk“ (Seite 43) oder Essigsäure, die auf dem Weg über Azetaldehyd aus Azetylen gewonnen ist. Bei dem zweitgenannten Verfahren wird die Essigsäure dampfförmig über erhitzte Metalloxyde oder Carbonate geleitet. Durch katalytische Umsetzung kann Azeton auch in einem einzigen Arbeitsgang direkt aus Azetylen, Wasser und Luft gewonnen werden:

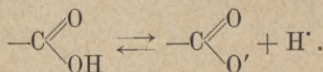


Ein anderes Darstellungsverfahren beruht auf einer besonderen Vergärung von Kohlenhydraten (z. B. Kartoffelstärke) mittels bacillus macerans oder einiger anderer Bakterien.

Azeton dient als vielseitiges Lösungsmittel, zur Quellung von Nitrocellulose, ferner zur Herstellung von Jodoform (Seite 38), Sulfonal (Seite 51) u. a.

Karbonsäuren.

Die „Säuren“ unter den Kohlenstoffverbindungen weisen zum allergrößten Teil ein und dieselbe Atomgruppe, $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$, die sogenannte Karboxylgruppe, auf. Verbindungen mit dieser Atomgruppe werden „Karbonsäuren“ genannt; ihre Säurenatur beruht auf dem Ionisationsgleichgewicht



Paraffinmonokarbonsäuren („Fettsäuren“).

Die sogenannten Fettsäuren leiten sich von den Paraffinen ab durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$; sie

besitzen somit die gemeinsame Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$. Die übliche Bezeichnung der einzelnen Glieder bedient sich alt-eingeführter Eigennamen, die sich meist von tierischen oder pflanzlichen Produkten herleiten, aus denen die Verbindungen zuerst erhalten wurden.

		Schmelzpunkt	Siedepunkt	Dissoziationskonstante
Ameisensäure ...	HCOOH	$8,3^{\circ}$	101°	$21,4 \cdot 10^{-5}$
Essigsäure	CH_3COOH	$16,5^{\circ}$	118°	$1,9 \cdot 10^{-5}$
Propionsäure	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	$-19,7^{\circ}$	141°	$1,4 \cdot 10^{-5}$
Buttersäure	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	$-3,1^{\circ}$	162°	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Valeriansäure ...	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	-19°	185°	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Kaprönsäure	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$	$-1,5^{\circ}$	205°	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Palmitinsäure ...	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	$+62,6^{\circ}$	272° (100 mm Hg)	
Stearinsäure	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	72°	291° (100 mm Hg)	

Eine eigenartige Gesetzlichkeit bei den normalen Fettsäuren tritt zutage, wenn die Höhe des Schmelzpunktes als Funktion der Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül betrachtet wird (Fig. 7): Die Schmelzpunkte der Fettsäuren mit paaren Kohlenstoffatomzahlen sind stets höher als die der beiden Nachbar-

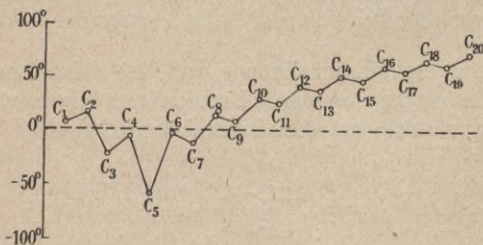


Fig. 7.

homologen mit unpaarer Kohlenstoffatomzahl. Ein analoges Bild bieten die Schmelzwärmen. Auch bei der homologen Reihe der Dikarbonsäuren wurde für „paar“ und „unpaar“ ein solches Alternieren einiger physikalischer Eigenschaften gefunden. Wahrscheinlich ist die Ursache hierfür in der Struktur des Kristallgitters zu suchen. Die Kohlenstoffatome sind im Kristall in einer Zickzacklinie angeordnet, die in einer Ebene liegt; „Paar“ und „Unpaar“ unterscheidet sich dabei generell, indem die paaren Glieder der Reihe gewissermaßen das Gepräge von „trans-Verbindungen“ gegenüber einer „cis-Form“ der Ungeradzahligen aufweisen:

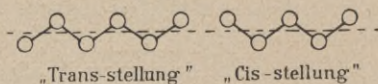
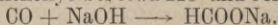
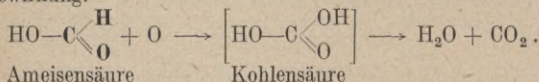


Fig. 8.

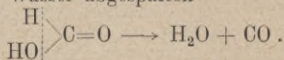
Ameisensäure, $\text{HC} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$, Siedepunkt 101° , ist im Giftdrüsensekret von Ameisen vorhanden. Die technische Darstellung geschieht auf dem Weg über das Natriumsalz durch Behandeln von Ätznatron mit Kohlenoxyd bei etwa 120° und 8 Atmosphären Druck.



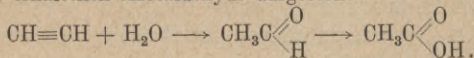
Einer Reihe von Oxydationsmitteln gegenüber (Silbersalzen, Mercuriverbindungen, Permanganat) zeigt die Ameisensäure Reduktionswirkung.



Wie durch den Druck hervorgehoben ist, läßt sich in der Strukturformel der Ameisensäure die für Aldehyde typische Atomgruppe $-\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$ erkennen. Die Oxydation der Ameisensäure zu Kohlensäure stellt unter diesem Gesichtspunkt einfach den Übergang eines „Aldehyds“ in die zugehörige „Kohlensäure“ vor. Mit wasserentziehenden Mitteln, wie konzentrierter Schwefelsäure, wird aus Ameisensäure Wasser abgespalten



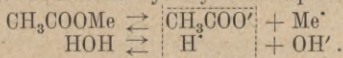
Essigsäure, CH_3COOH , Schmelzpunkt $16,5^\circ$, Siedepunkt 118° , wird durch katalytische Hydratisierung von Azetylen und Oxydation des erhaltenen Azetaldehyds dargestellt



Als Nebenprodukt fällt Essigsäure bei der Herstellung von Holzkohle an (siehe S. 43).

Essigsäure für Speisezwecke („Essig“) wird durch bakterielle Oxydation von Äthylalkohol gewonnen („Essigsäuregärung“).

Wasserfreie Essigsäure erstarrt unterhalb $16,5^\circ$ zu eisähnlichen Kristallen („Eisessig“). Die Salze der Essigsäure, „Azetate“, unterliegen infolge der geringen Dissoziationskonstanten der Essigsäure bis zu einem gewissen Grad hydrolytischer Spaltung.



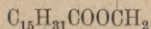
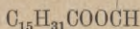
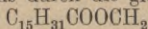
Bei der Hydrolyse der Azetate dreiwertiger Metalle (Al, Fe, Cr) entstehen schwerlösliche basische Salze. Sie werden als Beizen in der Färberei verwendet (Seite 189). Aluminiumazetat, $\text{Al}(\text{OOCCH}_3)_3$, „Essigsäure Tonerde“, wird als mildes Antiseptikum und zur Kühlung bei Entzündungsprozessen verwendet. Bleiazetat, „Bleizucker“ $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_2$, und basisches Bleiazetat, „Bleiessig“ $\text{Pb}(\text{OH})\text{OOCCH}_3$, dienen zur Herstellung der Malerfarbe Bleiweiß (PbCO_3). Essigsäure wird ferner zur Herstellung von Photofilmen (Zelluloseazetat), pharmazeutischen Präparaten (Phenazetin, Antipyrin, Aspirin) und vielem anderen verwendet.

n-Buttersäure, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, findet sich als Ester in der Kuhbutter. Die freie Säure besitzt, wie auch die isomere

Isobuttersäure $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHCOOH}$ und die nächsthöheren Säuren (Valeriansäuren und Kapronsäuren) sehr üblen, ranzigen Geruch.

Unter den höheren Fettsäuren sind wichtig

Palmitinsäure $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ und Stearinsäure $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$; sie sind zusammen mit Ölsäure Hauptbestandteile der meisten pflanzlichen und tierischen Fette und Öle, und zwar in Form von Trifettsäureestern des Glycerins. In der Regel sind die drei Hydroxylgruppen des Glycerins durch die gleiche Säure verestert, z. B.



Tripalmitinsäure-glycerinester.

Synthetisch lassen sich die höheren Fettsäuren durch Oxydation von Paraffin (z. B. aus der Fischer-Tropsch-Synthese gewonnen) darstellen.

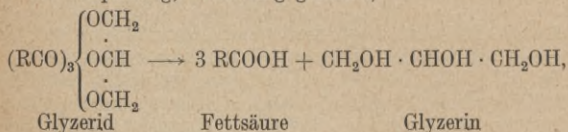
Fette.

Physiologisch haben die Fette bekanntlich als Reservestoffe („Depotfett“) größte Wichtigkeit. Darüber hinaus scheint aber ein gewisses Quantum an Fetten für die Zellen allgemein lebenswichtiger Bestandteil zu sein. Sehr auffallend ist es, daß in natürlichen Fetten ausschließlich Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffatom-anzahl gefunden wurden. Es ist anzunehmen, daß das Vorkommen der geradzahigen Säuren eine Folge ihres Synthesenganges im Organismus ist. Vermutlich werden die Fette im Organismus nämlich aus Kohlehydraten, und zwar auf dem Weg über Azetaldehyd, gebildet, der die Kohlenstoffketten durch wiederholte Aldolkondensation aufbaut. Durch Aldolkondensation können natürlich aus Azetaldehyd nur Ketten mit geradzahiger Kohlenstoffatomzahl hervorgehen.

Beim Abbau des Fettes im Organismus erfolgt zunächst Spaltung in Glycerin und Fettsäuren, der Abbau der Fettsäure vollzieht sich sodann wahrscheinlich nach dem Schema der sogenannten β -Oxydation¹⁾: die Moleküle werden an den zur Karboxylgruppe β -ständigen Kohlenstoffatomen oxydativ gesprengt (vielleicht auf dem Weg über β -Ketonsäuren) und damit zu Karbonsäuren abgebaut, die jeweils um 2 Kohlenstoffatome ärmer sind. Der Prozeß führt weiterhin zur Bildung von β -Oxybuttersäure, die schließlich zu Essigsäure abgebaut wird (s. S. 84). Die jeweils aboxydierten zwei Kohlenstoffatome dürften wahrscheinlich in Form von Essigsäure abgespalten werden, die ihrerseits auf kompliziertem Weg in Kohlendioxyd und Wasser verwandelt wird.

Technologisches. Die natürlichen Fette werden technisch in großem Maßstab zur Herstellung von Seifen und Margarine und zur Stearinkerzenfabrikation verarbeitet.

Die Fettspaltung, Verseifung genannt,



¹⁾ F. Knoop, Oxydationen im Tierkörper. Stuttgart 1931.

wird erreicht durch Erhitzen mit Wasser unter Zusatz geringer Mengen Zinkoxyd in Autoklaven bei erhöhtem Druck, durch Behandeln mit einer geringen Menge von konzentrierter Schwefelsäure oder mit einem Gemisch von Sulfofettsäuren, die aus Naphthalin, Ölsäure und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt sind, oder durch Verseifung mit der berechneten Menge Kalkmilch. Schließlich läßt sich auch eine fermentative Spaltung mittels der aus Rizinusamen erhältlichen „Lipase“ durchführen.

Das erhaltene Fettsäuregemisch enthält in erster Linie die festen Produkte Palmitin- und Stearinsäure, daneben die flüssige Ölsäure. Die flüssigen Anteile werden durch Pressen entfernt. Das verbleibende „Stearin“ dient — im Gemisch mit Paraffin — zur Kerzenfabrikation.

Das Glycerin findet sich bei den einzelnen Verfahren jeweils in der wässerigen Phase; es wird filtriert und durch Wasserdampfdestillation gereinigt.

Die Seifen, die Alkalisalze der höheren Fettsäuren, werden gewonnen durch Neutralisation der isolierten Fettsäuren oder durch Kochen der Fette mit Natronlauge oder Kalilauge. Wird die Seife nach dem Kochen durch Zusatz von Kochsalz „ausgesalzen“, so erhält man feste, sogenannte „Kernseifen“. „Leimseifen“ werden gewonnen bei der freiwilligen Ausscheidung beim Erkalten ohne Natriumchloridzusatz. Sie enthalten viel Wasser und Glycerin. Mit Kalilauge bereitete Seifen sind fast immer als Leimseifen hergestellt: sogenannte Schmierseifen. Die Kernseifen sind dagegen meist Natronseifen.

Die Seifen sind in wässriger Lösung hauptsächlich als Kolloide enthalten. Sie erniedrigen die Oberflächenspannung des Wassers stark und ermöglichen damit beim Waschprozeß die Benetzung fettiger Oberflächen und ein leichtes Eindringen in kapillare Zwischenräume (Poren). Ferner dürfte zur Ablösung des Schmutzes von seiner Unterlage beitragen, daß die Seifenpartikel infolge ihres kolloiden Zustands und der dadurch bedingten enormen Oberfläche zur Entfaltung einer Adsorptionswirkung befähigt sind, die mit der jener Oberfläche, auf welcher der Schmutz haftet, in Konkurrenz tritt.

Margarine wird durch mechanische Verarbeitung von tierischen oder pflanzlichen Fetten mit Magermilch hergestellt.

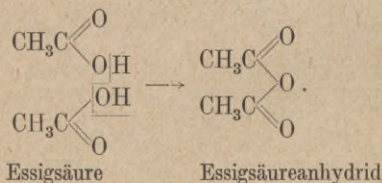
Da ein großer Teil der zur Verfügung stehenden natürlichen Fette (Pflanzenöle, Fischtran) flüssige Konsistenz besitzt, während die Industrie zur Margarine-, Seifen- und Kerzenfabrikation hauptsächlich feste Fette bzw. Fettsäuren benötigt, ist der Prozeß der Fetthärtung von großer technischer Wichtigkeit. Er beruht auf

Der Rest $RC \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} O \\ \end{array}$, der also in den Säurehalogeniden mit Halogen, in den freien Säuren mit OH usf. verknüpft ist, wird als Säurerest oder Azyrest bezeichnet. Die Namen der einzelnen Azyly sind von den lateinischen Bezeichnungen der freien Säuren abgeleitet: Die Gruppe CH_3CO heißt Azetyl, C_2H_5CO Propionyl, C_3H_7CO Butyryl usw.

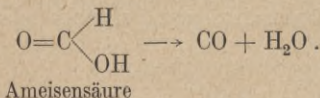
Formylchlorid, das Chlorid der Ameisensäure, ist nicht bekannt. Azetylchlorid, CH_3COCl , ist eine äußerst aggressiv riechende Flüssigkeit.

Säureanhydride.

Bei den Fettsäuren als einbasischen Säuren kann die Anhydridbildung, wie aus der Strukturformel unmittelbar zu entnehmen ist, nur intermolekular erfolgen:

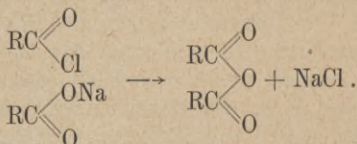


Zu intramolekularer Wasserabspaltung ist als einzige Verbindung der Reihe die Ameisensäure befähigt, weil allein sie an der Carboxylgruppe noch Wasserstoff trägt, der für die Wasserabspaltung erforderlich ist:



Dem chemischen Charakter nach ist das Kohlenoxyd von den Anhydriden der übrigen Homologen verschieden; es kann eigentlich nicht als Säureanhydrid gelten, weil es nicht imstande ist, die Ameisensäure beim Lösen in Wasser zurückzubilden. Ein den übrigen Anhydriden entsprechendes intermolekular gebildetes Anhydrid der Ameisensäure ist nicht bekannt.

Die Darstellung der Fettsäureanhydride geschieht im allgemeinen durch Umsetzung von Säurehalogenid mit fettsäurem Salz:

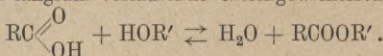


Diese Anhydride sind in Wasser nur mäßig löslich und hydratisieren sich dementsprechend auch nur ziemlich langsam.

Säureester.

Als Verbindungstyp entsprechen die Ester der Fettsäuren völlig den Estern der anorganischen Säuren (Seite 51). Sie lassen sich als Anhydride zwischen Säure und Alkohol auffassen.

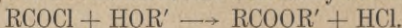
Die Esterbildung aus Karbonsäure und Alkohol ist eine im allgemeinen sehr langsam verlaufende Gleichgewichtsreaktion:



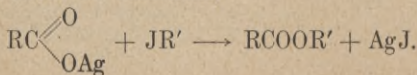
Durch Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration (Zugabe starker Mineralsäure) läßt sich die Veresterungsgeschwindigkeit stark erhöhen, ohne daß jedoch dabei die Lage des Gleichgewichts geändert wird: die Wasserstoffionen beschleunigen also auch die Gegenreaktion des Gleichgewichtes, die Verseifung. Der Mechanismus der Wasserstoffionenkatalyse der Veresterung ist unbekannt.

Ist durch Zusatz von Säuren die Umsatzgeschwindigkeit günstiger zu gestalten, so läßt sich die Ausbeute an Ester entsprechend dem Massenwirkungsgesetz durch Anwendung eines großen Überschusses von Alkohol oder Beseitigung des bei der Verseifung sich bildenden Wassers steigern.

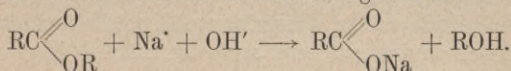
Eine andere Methode der Esterdarstellung beruht auf der Einwirkung von Säurechlorid oder Säureanhydrid auf Alkohole



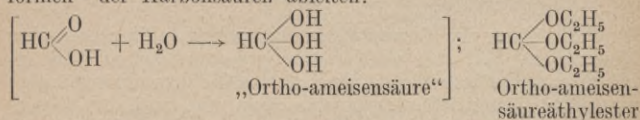
Ferner lassen sich Ester auch aus Jodalkyl und dem Silbersalz der Fettsäuren darstellen:



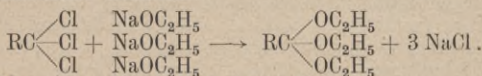
Die Ester der Fettsäuren mit den niedrigmolekularen Alkoholen sind Flüssigkeiten, die ersten Glieder der homologen Reihe sind in Wasser mäßig löslich, die höheren fast unlöslich. Die Verseifungsgeschwindigkeit läßt sich außer durch Wasserstoffionen (s. oben) auch durch Hydroxylionen erhöhen: hier handelt es sich jedoch um eine grundsätzlich andere Wirkung als bei der Wasserstoffionenkatalyse, denn das Alkali tritt selber mit in Reaktion gemäß der Gleichung



Die Ester der niedrigen Fettsäuren besitzen angenehmen fruchtartigen Geruch; sie werden bei der Herstellung von Fruchtessenzen verwendet. Als Wachse bezeichnet man Ester höherer Fettsäuren mit hochmolekularen einwertigen Alkoholen (Bienenwachs, Walrat, Ozokerit). Durch Extraktion aus Braunkohlen wird das „Montanwachs“ gewonnen. Neben den von der gewöhnlichen Formel der Säuren, RCOOH, abzuleitenden Estern sind auch Ester bekannt, die sich von den frei nicht existenzfähigen „Orthoformen“ der Karbonsäuren ableiten:



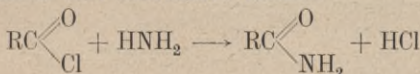
Sie sind durch Umsetzung von Chloroform und Homologen mit Natriumalkoholat erhältlich:

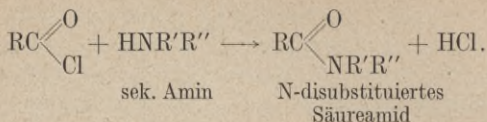


Alkylchloroform Natriumäthylat Orthokarbonsäure-
äthylester

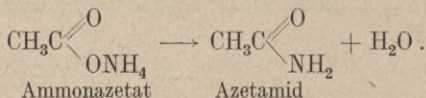
Säureamide.

Säureamide entstehen aus Säurechloriden und Ammoniak bzw. primären oder sekundären Aminen

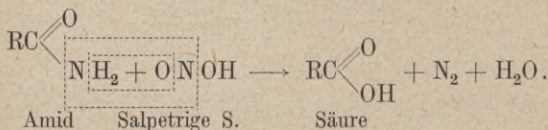




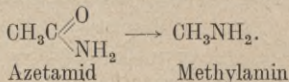
Eine andere Darstellung beruht auf der intramolekularen Wasserabspaltung von Ammoniumsalzen beim Erhitzen:



Amine sind Basen, Amide dagegen sind chemisch neutral. Sonst aber zeigt die „Amidogruppe“ (das an einen Säurerest geknüpfte NH_2 -radikal) manche Ähnlichkeit mit der Aminogruppe (dem an Alkyl gebundenen NH_2 -radikal), z. B. im Verhalten gegen salpetrige Säure (vgl. Seite 56):

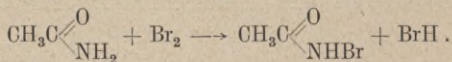


Bei der Einwirkung von alkalischer Hypobromitlösung oder Chlorkalk werden Säureamide unter Verkürzung der Kohlenstoffkette um ein Kohlenstoffatom in Amine verwandelt („Hofmannscher Säureamidabbau“):

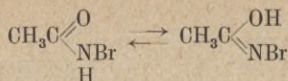


Der Ablauf dieser Reaktion scheint, nach isolierbaren Zwischenprodukten zu urteilen, über folgende Phasen zu gehen:

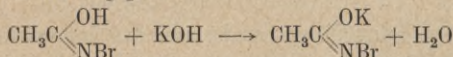
Zunächst entsteht ein am Stickstoffatom bromiertes Amid



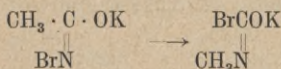
Der Wasserstoff der Amidogruppe wird unter dem Einfluß des Bromatoms reversibel zur Carbonylgruppe abgedrängt



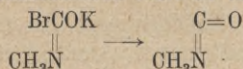
und zur Salzbildung gemäß



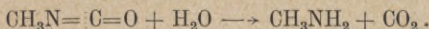
befähigt. Das erhaltene Produkt unterliegt einer innermolekularen Umlagerung



Abspaltung von Kaliumbromid führt zu Isozyansäureester,

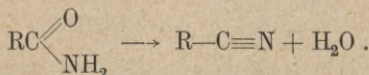
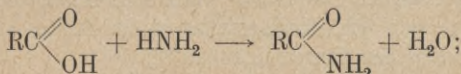


der unter dem Einfluß des wässrigen Alkali zu Kohlensäure und primärem Amin verseift wird

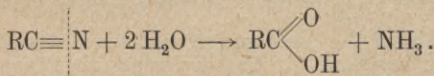


Nitrile, $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$.

Die Abspaltung eines Moleküls Wasser zwischen Kohlensäure und Ammoniak führt zu den Säureamiden, der Austritt eines zweiten Moleküls Wasser zu den Säurenitrilen:

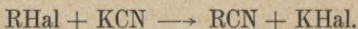


Wie sich die Ester — als Anhydride zwischen Säuren und Alkoholen — verseifen lassen, so ist die Verseifung auch bei den Nitrilen möglich; sie führt in diesem Fall zu Säure und Ammoniak.



Auf diesen genetischen Zusammenhang nimmt die Bezeichnungsweise Bezug, nach der die Verbindung CH_3CN „Essigsäurenitril“; $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ „Propionitril“ genannt wird usf.

Ein anderer Darstellungsweg ist die Reaktion von Alkylhalogenid mit Zyankalium:

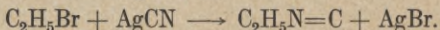


Formal läßt sich diese Gleichung als Bildung eines Blausäureesters interpretieren; an diese Vorstellung knüpft die Bezeichnung Methylzyanid für Essigsäurenitril; Äthylzyanid für Propionitril usw. an.

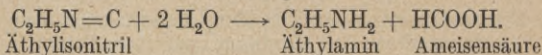
Die Synthese der Nitrile ist ein häufig beschrittener Weg zur Darstellung von Karbonsäuren, die um ein Kohlenstoffatom reicher sind als die betreffenden zur Verwendung gekommenen Alkylhalogenide.

Isonitrile, $\text{R}-\text{N}=\text{C}$.

Wendet man zur Reaktion mit Alkylhalogenid anstatt Zyankalium (siehe oben) Silberzyanid an, so entsteht an Stelle von Nitril als Hauptprodukt eine isomere Verbindung, Isonitril oder Isozyanid genannt:



Daß der Stickstoff in dieser Verbindung direkt an die Äthylgruppe gebunden, das dritte Kohlenstoffatom dagegen keine direkte Bindung zu einem der anderen beiden aufweist, geht aus dem Resultat der Verseifung hervor:

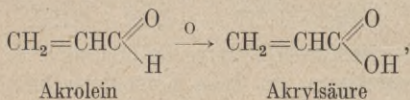


Ein anderer Weg zu den Isonitrilen ist die bereits besprochene Reaktion von Chloroform mit primärem Amin (S. 38).

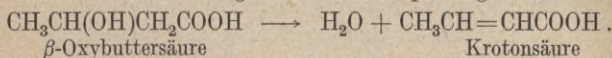
Ungesättigte Monokarbonsäuren.

Die Reihe der einbasischen Säuren mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung im Molekül wird nach einem ihrer

Glieder als „Ölsäurereihe“ bezeichnet. Die allgemeine Formel ist $C_nH_{2n-1}COOH$. Die Darstellung der Säuren kann entweder aus Verbindungen, die bereits eine Doppelbindung besitzen, nach Maßgabe der für Karbonsäuren gültigen allgemeinen Methoden geschehen, z. B.

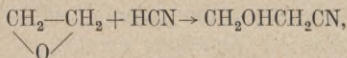


oder in Analogie zu den für Olefinbildung geltenden Regeln; z. B. aus Oxyssäuren durch Wasserabspaltung, aus halogenierten Fettsäuren durch Halogenwasserstoffabspaltung.



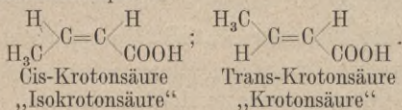
Die beiden für die chemischen Eigenschaften der Olefin-karbonsäuren ausschlaggebenden Gruppen im Molekül, $\diagdown \text{C}=\text{C} \diagup$ und $-\text{COOH}$, beeinflussen sich gegenseitig in ihren Funktionen nur wenig, besonders wenn sie in der Kohlenstoffkette des Moleküls nicht sehr nahe benachbart sind.

Akrylsäure, $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$, ist das erste Glied der Reihe; eine stechend riechende Flüssigkeit. Die Darstellung kann nach einer der genannten Allgemeinmethoden erfolgen, z. B. aus Akrolein oder β -Chlorpropionsäure. Die technische Synthese besteht in der Umsetzung von Äthylenoxyd mit Zyanwasserstoff,



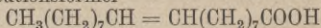
und Wasserabspaltung und Verseifung des erhaltenen Oxypropionitrils. Polymerisate der Akrylsäure und ihrer Ester dienen als Kunststoffe.

Von der Formel C_3H_5COOH sind 5 Isomere bekannt, darunter ein Cis-Trans-Isomerenpaar:



Ölsäure, $C_{17}H_{33}COOH$, ist neben Stearinsäure und Palmitinsäure mengenmäßig ein Hauptbestandteil der Fette und Öle. Abtrennung der flüssigen Ölsäure von den festen Fettsäuren erfolgt nach dem Verseifungsprozeß durch einfaches Abpressen.

Die Konstitutionsformel



läßt die Existenz einer cis- und einer trans-Form voraussehen. Der Ölsäure selbst wird die cis-Form zugeschrieben. Bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd oder salpetriger Säure wandelt sie sich aus unbekanntem Grund spontan in die trans-Form („Elaidinsäure“, fest) um.

Von den mehrfach ungesättigten Säuren sei die Linolsäure, $C_{17}H_{31}COOH$, als Vertreter der Reihe mit zwei Doppelbindungen (Linolsäurereihe), und die Linolensäure $C_{17}H_{29}COOH$ als Karbonsäure mit drei Doppelbindungen genannt. Bei der Autoxydation verharzen die ungesättigten Fettsäuren („Trocknende Öle“ in der Anstrichtechnik).

Es scheint, daß den ungesättigten Fettsäuren im Organismus eine besondere Rolle zugeteilt ist; auffällig ist jedenfalls, daß das „zelleigene“ Fett stets einen hohen, und zwar artspezifischen Gehalt ungesättigter Fettsäuren aufweist, während das „Depotfett“ mehr gesättigt ist und in seiner Zusammensetzung stark mit der Art der aufgenommenen Nahrung schwanken kann.

Halogenfettsäuren.

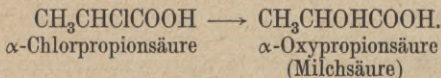
Halogenfettsäuren lassen sich durch Einwirkung von Brom oder Chlor auf Paraffinkarbonsäuren unter dem reaktionsbeschleunigenden Einfluß gewisser Katalysatoren gewinnen. Das elementare Halogen substituiert dabei stets Wasserstoff, der am Kohlenstoff sitzt, nicht etwa die Hydroxylgruppe (was zu Säurehalogeniden führen würde).

Auch Addition von Chlorwasserstoff an Olefinkarbonsäuren führt zu halogenierten Fettsäuren.

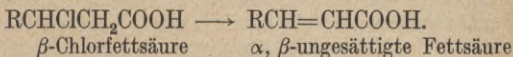
Die beiden funktionellen Gruppen (das Halogenatom und die Karboxylgruppe) üben gegenseitig beträchtlichen Einfluß aufeinander aus. Durch die Einführung von Halogen in das Molekül ist die Azidität der Säure gegenüber jener der unsubstituierten Fettsäure erhöht, und zwar desto stärker, je näher das Halogen der Karboxylgruppe benachbart ist.

Auch die Reaktionsfähigkeit der vorhandenen Halogenatome ist maßgeblich durch die relative Lage zur Karboxylgruppe bestimmt:

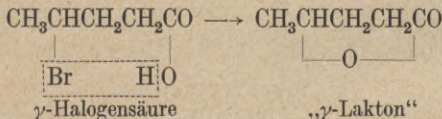
α -Halogensäuren lassen sich durch Kochen mit Alkali leicht in Oxyfettsäuren verwandeln



β -Halogensäuren spalten bei gleicher Behandlung Halogenwasserstoff ab



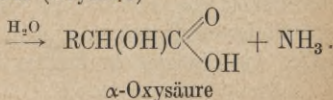
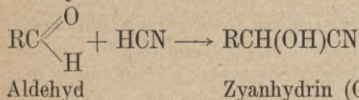
γ - und δ -Halogensäuren neigen ebenfalls zur Abspaltung von Halogenwasserstoff, es wird jedoch das Wasserstoffatom dabei nicht einem Nachbarkohlenstoffatom, sondern der Karboxylgruppe entnommen, so daß statt der Doppelbindung ein Ring entsteht:



Das unter solchen Umständen entstehende Produkt wird als „ γ -Lakton“ bzw. „ δ -Lakton“ bezeichnet (siehe S. 83).

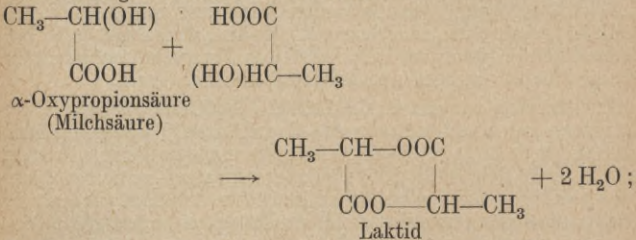
Oxyfettsäuren.

α -Oxykarbonsäuren lassen sich, wie schon erwähnt, leicht durch Behandeln der α -Halogensäuren mit Alkali gewinnen; eine andere Darstellung besteht in der Addition von Blausäure an Aldehyde oder Ketone und Verseifung der erhaltenen Oxynitrile:



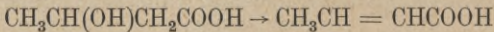
Die α -, β -, γ - und δ -Oxysäuren zeigen beim Erhitzen verschiedenes Verhalten:

α -Oxysäuren spalten intermolekular Wasser ab, indem sich die Hydroxylgruppe und die Karboxylgruppe zweier Moleküle wechselseitig miteinander verestern:

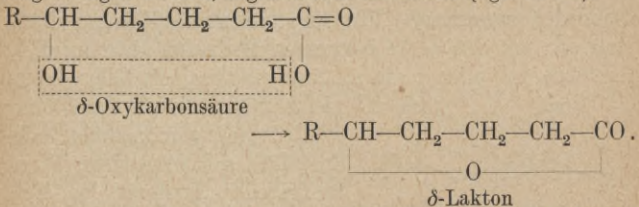


die nach diesem Schema erhaltenen ringförmigen Verbindungen werden als „Laktide“ bezeichnet. Durch Verseifen lassen sie sich wieder in die freien Säuren überführen.

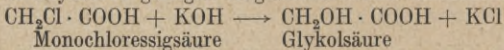
β -Oxysäuren gehen unter Wasserabspaltung in Olefin-karbonsäuren über, z. B. β -Oxybuttersäure in Krotonsäure.



γ - und δ -Oxysäuren verwandeln sich intramolekular zu ringförmigen Estern, sogenannten Laktonen (vgl. S. 82):



Oxyessigsäure, Glykolsäure, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COOH}$, läßt sich nach der für α -Oxysäuren gültigen Allgemeinmethode darstellen.



α -Oxypropionsäure, $\text{CH}_3\text{CHOH} \cdot \text{COOH}$, Milchsäure genannt, weil sie beim Sauerwerden der Milch auftritt. Das durch

Druck hervorgehobene Kohlenstoffatom ist asymmetrisch, die Verbindung existiert daher in zwei optisch aktiven Formen und einer Razemform (vgl. S. 16). Chemische Synthesen, wie die aus α -Brompropionsäure mittels Alkali oder durch Verseifung von Azetaldehyd-zyanhydrin, führen selbstverständlich (siehe S. 16) zum Razemat. Bemerkenswerterweise führt auch die sogenannte „Milchsäuregärung“, eine besondere Vergärung von Zucker durch Milchsäurebakterien, zum Razemat. Die als „Glykolyse“ (s. S. 118) bezeichnete Bildung der Milchsäure aus Reservekohlenhydrat im Muskel liefert dagegen nur die rechtsdrehende Form.

β -Oxybuttersäure, $\text{CH}_3\text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$, entsteht im Organismus bei manchen Stoffwechselkrankheiten (Diabetes mellitus) als Endprodukt unvollständigen Fettsäureabbaus (letztes Produkt der β -Oxydation, siehe S. 71). Unter normalen Umständen dürfte die gebildete β -Oxybuttersäure zu Essigsäure abgebaut werden. Im Organismus des Diabetikers fehlt die Fähigkeit hierzu, die β -Oxybuttersäure wird vielmehr teils im Harn ausgeschieden, teils zu Azetessigsäure (S. 88) oxydiert, deren Spaltung schließlich zu Azeton führt. Die drei Verbindungen β -Oxybuttersäure, Azetessigsäure, Azeton werden klinisch als „Azetonkörper“ bezeichnet.

Konfigurationszuordnung optischer Antipoden; formelmäßige Darstellung.

Welches der beiden Molekülmodelle A und B (Fig. 9) soll man der rechtsdrehenden Milchsäure, welches der linksdrehenden zuordnen? Eine experimentelle Klärung dieser Frage ist mit den heute bekannten Methoden nicht möglich. Hier wie bei allen anderen Spiegelbildisomeriefällen bleibt

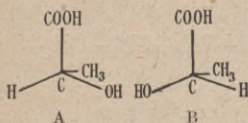


Fig. 9.

nichts übrig, als die Zuordnung willkürlich vorzunehmen. Jedoch läßt sich in gewisser Weise wenigstens „System“ in diese notgedrungene Willkür bringen.

Wenn man für das Spiegelbildpaar einer Verbindung die willkürliche Zuordnung getroffen hat, so läßt sich diese Zuordnung auf alle jene optisch aktiven Verbindungen systematisch übertragen, die sich aus dem

einen Bezugsobjektpaar ableiten lassen. Man hat als Bezugsobjekt den Glycerinaldehyd

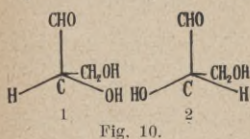


Fig. 10.

($\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHO}$)
gewählt und willkürlich festgesetzt, daß man unter dem Modell 1 die rechtsdrehende, unter dem Modell 2 die linksdrehende Form verstehen wolle.

Bezüglich der Konfigurationszuordnung bei den isomeren Milchsäuren wird nun folgender Weg beschritten: man erhält auf geeignetem chemischem Weg aus Rechtsglycerinaldehyd durch Oxydation der Carbonyl- und Reduktion der endständigen Hydroxylgruppe den einen Milchsäureantipoden, aus Linksglycerinaldehyd den andern. Derjenigen Form, die mit dem experimentell aus dem Rechtsglycerinaldehyd abgeleiteten Produkt identisch ist, wird die Rechtskonfiguration, derjenigen, die dem aus dem Linksglycerinaldehyd erhältlichen entspricht, die Linkskonfiguration zugewiesen:

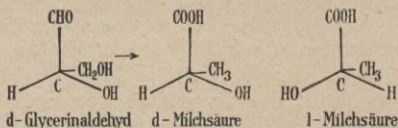


Fig. 11.

Entsprechendes gilt für alle Isomerenpaare, die sich irgendwie sinngemäß auf den Glycerinaldehyd beziehen lassen.

Die beiden Reihen konfiguratив zusammengehöriger Verbindungen, also die der Rechtsformen („d-Formen“) einerseits und die der Linksformen (l-Formen) andererseits nennt man Sterische Reihen (d = dexter; l = laevus).

Die effektive Rechts- oder Linksdrehung von Substanzen hat mit ihrer konfigurativen Zuordnung zur d- und l-Reihe nichts zu tun. Der Drehungssinn hängt vielmehr von der chemischen Natur der Liganden ab. Die Drehungsrichtung

wird durch die Präfixe (+) und (—) markiert. Die oben als d-Milchsäure abgeleitete Verbindung dreht links, ist also als d(—)Milchsäure zu beschreiben.

Zur formelmäßigen Kennzeichnung der optischen Antipoden behilft man sich, anstatt die Verhältnisse perspektivisch anzuzeigen, wie es oben ge-

schehen ist, folgendermaßen: Man denkt zum Zweck der Aufzeichnung die Moleküle für alle Fälle gleichartig in ein und dieselbe räumliche Lage gedreht, nämlich die, in der sich alle Kohlenstoff-

atome der Kette in einer Ebene befinden, und zwar nicht zickzackförmig angeordnet (a), sondern zum Ringe geneigt (b).

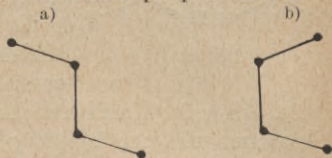
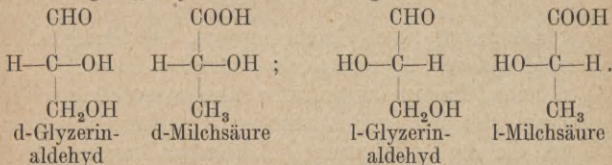


Fig. 12.

Nach dieser Regel zurecht gedreht, wird das Molekül auf die Ebene des Papiers projiziert, und zwar in der Lage, daß die Ebene des Ringes senkrecht zu der des Papiers steht und die Öffnung des Ringes vom Beschauer abgewendet, also „nach unten“ gerichtet ist. Die optische Isomerie der Kohlenstoffatome kommt bei der Darstellung nach diesem Prinzip dadurch zum Ausdruck, daß die Liganden bei der Projektion für die verschiedenen Antipoden jeweils auf der rechten oder auf der linken Seite des Kohlenstoff-

grades erscheinen. Die im Vorausgegangenen perspektivisch verdeutlichten Rechts- und Linksformen der Milchsäure und des Glycerinaldehydes zeigen in derartigen „Projektionsformeln“ folgende Gestalt:

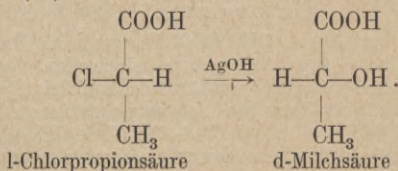


Waldensche Umkehrungen.

Merkwürdigerweise finden bei Substitutionsreaktionen, die man mit optisch aktiven Verbindungen vornimmt, ziemlich häufig Konfigurationswechsel (wohlgemerkt: nicht etwa bloß

Wechsel des Drehsinnes!) statt, d. h. Übergänge von Gliedern einer sterischen Reihe in solche der anderen Reihe. Ein derartiger Übergang einer d-Verbindung in eine l-Verbindung und umgekehrt, wird nach dem Entdecker „Waldensche Umkehrung“ genannt.

Es wird z. B. l(—)Chlorpropionsäure durch feuchtes Silberoxyd in d(—)Milchsäure verwandelt:



Nicht selten führt ein und dieselbe Substitution bei ihrer Durchführung mit Hilfe zweier verschiedener Reagenzien zu zwei verschiedenen Produkten. So liefert Verwendung von Kaliumhydroxyd an Stelle von Silberhydroxyd aus l(—)-Chlorpropionsäure l(+)-Milchsäure anstatt d(—)Milchsäure (siehe oben):

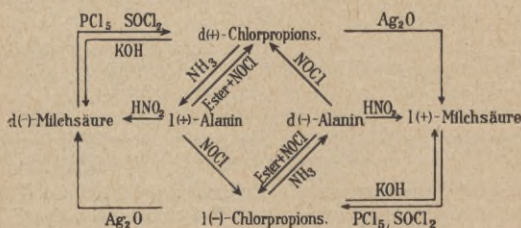
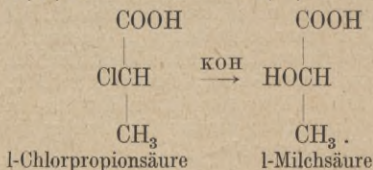


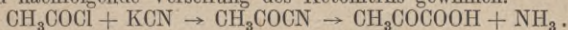
Fig. 13.

Geeignete präparative Maßnahmen lassen oft aus der neu erreichten sterischen Reihe wieder in die alte und zum ursprünglichen Produkt zurückgelangen. Solcher „optischer Kreisprozesse“ kennt man eine ganze Anzahl. Zwischen α -Chlorpropionsäure, α -Aminopropionsäure (Alanin) und α -Oxypropionsäure (Milchsäure) lassen sich z. B. die in dem Schema auf S. 87 wiedergegebenen Umwandlungen durchführen.

Die Ursache der Waldenschen Umkehrung ist nicht geklärt.

Ketonsäuren.

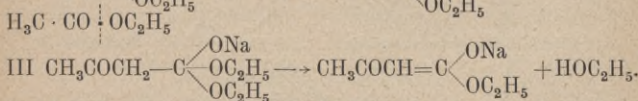
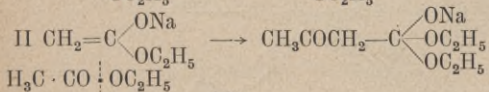
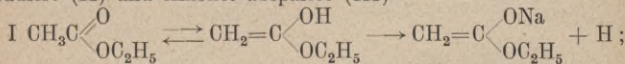
Brenztraubensäure, CH_3COCOOH , wurde als Produkt der trockenen Destillation von Traubensäure aufgefunden. Synthetisch läßt sie sich durch Umsetzung von Azetylchlorid mit Zyankalium und nachfolgende Verseifung des Ketonitrils gewinnen.



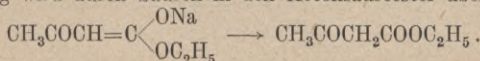
Neben den Säureeigenschaften besitzt die Brenztraubensäure alle für Ketone typischen Eigenschaften. Die Verbindung ist physiologisch wichtig als Zwischenprodukt bei der alkoholischen Gärung (S. 114) und bei der Glykolyse (S. 118).

Azetessigsäure, $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, der Typ einer β -Ketonkarbonsäure, entsteht durch Oxydation aus β -Oxybuttersäure. Freie β -Ketonsäuren sind wenig haltbar, sie neigen zur Abspaltung von Kohlendioxyd; ihre Ester dagegen sind beständig. Der Äthylester der Azetessigsäure, kurz Azetessigester genannt, läßt sich darstellen auf dem Weg einer sogenannten „Claisenschen Kondensation“ durch Behandeln von Essigester mit metallischem Natrium.

Der Verlauf dieser Reaktion ist nicht sicher geklärt; vielleicht ist er so zu denken, daß der Essigester mit dem Natrium ein Natriumenolat (siehe S. 89) zu bilden vermag (I), welches freien Ester addiert (II) und Alkohol abspaltet (III)

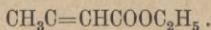


Die bei der Kondensation als Endprodukt erhältliche Enolverbindung wird durch Säuren in den Ketonsäureester überführt:

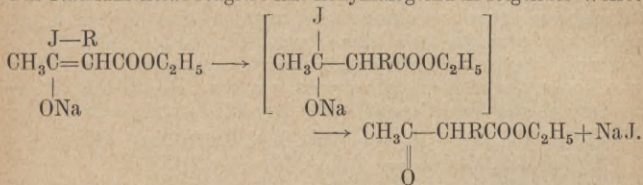


Zwischen den beiden Formen bildet sich ein Gleichgewichtszustand aus; „Keto-Enolautomerie“ oder „Keto-Enoldesmotropie“. („Enol“-en soll auf die Doppelbindung und -ol auf die Hydroxylgruppe hinweisen.) Die Umwandlung der beiden Formen ineinander erfolgt ziemlich langsam.

Bei Einwirkung von Natrium, starker Natronlauge, Natriumäthylat bildet sich aus der Enolform unter Wasserstoff-, Wasser- bzw. Alkoholaustritt eine salzartige Verbindung, ein „Natriumenolat“:



Das Natriumenolat reagiert mit Alkylhalogenid in folgender Weise:



Der monoalkylierte Azetessigester ist abermals zur Enolisierung fähig und läßt sich auf dem gleichen Weg wiederum alkylieren, wobei nach Belieben dieselbe oder eine andere Alkylgruppe eingeführt werden kann. Sowohl Mono- als Dialkylazetessigester sind der Ketonspaltung und der Säurespaltung zugänglich, so daß die geschilderte Azetessigestersynthese einen Weg zu beliebig mono- und dialkylierten Azetonen sowie mono- und dialkylierten Essigsäuren darstellt.

Der Azetessigester zeigt auch normale Ketonreaktionen: Blausäure- und Bilsufitanlagerung, Oxim- und Hydrazonbildung usf.

Mehrbasische Karbonsäuren.

Paraffindikarbonsäuren.

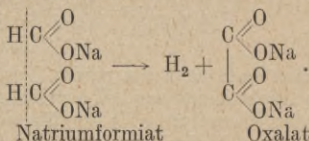
Für die Darstellung der Verbindungen sind die Allgemeinemethoden der Fettsäuresynthesen sinngemäß zu übertragen: Oxydation von primären Glykolen oder von Dialdehyden, Verseifung von Dinitrilen.

Die Paraffindikarbonsäuren sind bei gewöhnlicher Temperatur kristallin. Die Höhe der Schmelzpunkte der Homo-

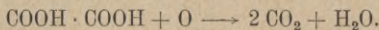
logen zeigt eine ähnliche Abhängigkeit von der Zahl der Kohlenstoffatome wie sie für die Fettsäuren beschrieben wurde (S. 68). Die Dissoziationskonstanten der Dikarbonsäuren liegen höher als die der Fettsäuren, und zwar ist die Azidität desto stärker, je näher sich die beiden Karboxylgruppen beieinander befinden.

Oxalsäure, $\text{COOH} \cdot \text{COOH}$, wird in vielen Pflanzen angetroffen, meist in Form ihres Kalziumsalzes. Aus Klee läßt sich ein Doppelsalz von saurem Kaliumoxalat mit Oxalsäure isolieren („Kleesalz“).

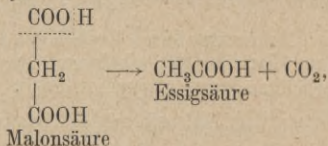
Oxalsäure kann sich durch Oxydation aus verschiedenen organischen Stoffen bilden, z. B. durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker oder durch oxydative Wirkung von geschmolzenem Alkalihydroxyd auf Zellulose (Holzmehl). Die letztgenannte Bildungsweise war der Weg der technischen Darstellung, bis man in der thermischen Zersetzung des billig zugänglichen Natriumformiat ein rationelleres Verfahren fand:



Beim Erhitzen zerfällt Oxalsäure zu Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser; ein Anhydrid ist nicht existenzfähig. Oxydationsmittel, z. B. Kaliumpermanganat, oxydieren zu Kohlendioxyd:

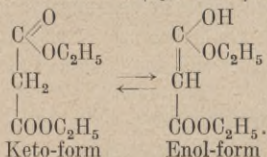


Malonsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, ist in freiem Zustand gleich der mit ihr vergleichbaren Azetessigsäure wenig beständig. Hier wie dort stabilisiert sich die freie Säure leicht durch Abspaltung von Kohlendioxyd:

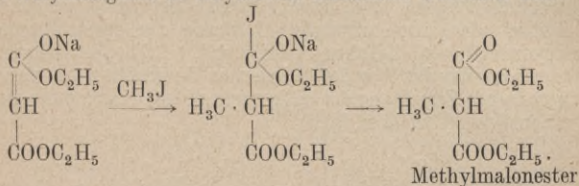


hier wie dort sind dagegen die Ester beständig.

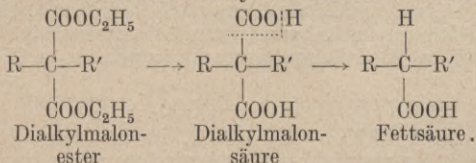
Auch im Malonsäureester liegt eine reaktive Methylengruppe (S. 89) vor, die Beweglichkeit der Wasserstoffatome dokumentiert sich durch Keto-Enolautomerie (vgl. S. 90):



Einwirkung von Natrium, Natriumalkoholat führt zum Natrium-enolat, das sich — auf dem Weg über eine Additionsverbindung — mit Alkylhalogenid zu alkyliertem Malonester umsetzen läßt:



In analoger Reaktion kann auch das zweite Wasserstoffatom der Methylengruppe noch substituiert werden. Verseifung der alkylierten Ester mit verdünnter Mineralsäure in der Wärme führt auf dem Weg über die Mono- bzw. Dialkylmalonsäuren zu Fettsäuren:



Diese Reaktionsfolge, Malonestersynthese genannt, führt also zum gleichen Endprodukt wie die Azetessigestersynthese im Fall der Säurespaltung.

Dargestellt wird Malonsäure durch Kochen von Chloressigsäure mit Zyankalium und Verseifen der erhaltenen Zyanessigsäure:

$$\text{ClCH}_2\text{COOH} + \text{KCN} \longrightarrow \text{CNCH}_2\text{COOH} \longrightarrow \text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$$

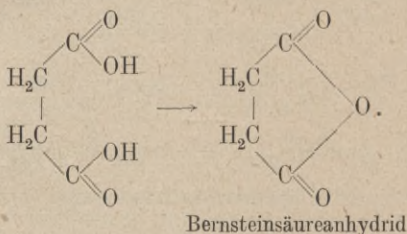
Zur Anhydridbildung ist die Malonsäure gleich der Oxalsäure nicht befähigt.

Bernsteinsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, ist beständig, wei

die beiden Carboxylgruppen durch zwei Methylengruppen voneinander getrennt sind. Sie besitzt keine reaktive Methylengruppe, ist auch nicht zu Enolautomerie befähigt.

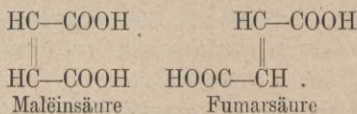
Der Name der Verbindung erinnert daran, daß sie zuerst aus Bernstein isoliert wurde (als Destillationsprodukt beim trockenen Erhitzen). Abgesehen von dem Vorkommen in fossilem Harz findet sich die Bernsteinsäure im Gegensatz zur Malonsäure auch sonst häufig in der Natur: in manchen Algen, Pilzen, Flechten, in einigen Früchten und andernorts. Sie ist ein wichtiges Zwischenprodukt des Kohlehydratumsatzes.

Bei innerer Anhydridbildung ist das Entstehen eines Fünfringes zu erwarten, einer Atomordnung, deren Bildung nach allgemeinen Erfahrungen ziemlich leicht zu erfolgen pflegt (S. 11). Tatsächlich ist Bernsteinsäureanhydrid bekannt und recht beständig.

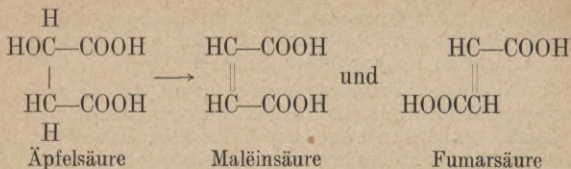


Zweibasische ungesättigte Säuren.

Von der Formel $\text{COOH} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{COOH}$ sind zwei Isomere zu erwarten; beide sind bekannt; die Cis-form wird Maläinsäure, die Trans-form Fumarsäure geheißen



Beide Verbindungen lassen sich präparativ durch Erhitzen von Äpfelsäure erhalten.



(Bei der Zeichnung der Cis- und Trans-form hat man sich die durch die Doppelbindung definierte Ebene als senkrecht zur Papierebene liegend vorzustellen.)

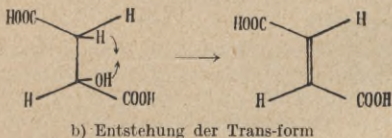
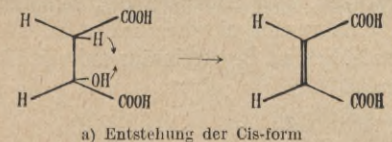
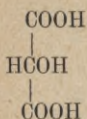


Fig. 14.

Die Konfigurationszuordnung der beiden erhältlichen Produkte, d. h. die Entscheidung, welches von beiden die Cis-form und welches die Trans-form vorstellt, geschieht an Hand der Tatsache, daß nur das eine der beiden Produkte zur Anhydridbildung befähigt ist. Auf Grund des geringen räumlichen Abstandes, den die beiden Karboxylgruppen in der Cis-form haben, hat man zweifellos der Cis-form die Fähigkeit zur Anhydridbildung zuzusprechen.

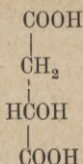
Durch Hydrierung der Doppelbindung werden beide Formen in Bernsteinsäure überführt.

Zweibasische Oxysäuren.



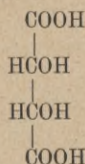
Tartronsäure

(Oxymalonsäure)



Äpfelsäure

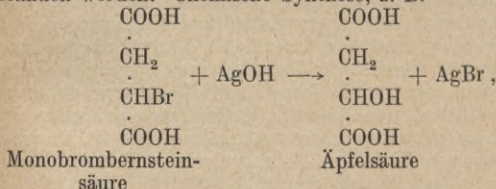
(Oxybernsteinsäure)



Weinsäure

(2,3-Dioxybernsteinsäure).

Äpfelsäure besitzt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Linksdrehende Äpfelsäure ist eine der verbreitetsten Pflanzensäuren; die rechtsdrehende dagegen ist in der Natur niemals aufgefunden worden. Chemische Synthese, z. B.



führt selbstverständlich stets zu einem Gemisch der Rechts- und Linksform.

Weinsäure besitzt zwei asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül; sie sind „gleichwertig“, d. h. die vier Liganden, mit denen das eine verknüpft ist, sind chemisch identisch mit denen des anderen (—COOH; —H; —OH; —CHOHCOOH).

Betrachtet man jedes der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome einzeln, so ergibt sich bezüglich der drei Liganden —H, —COOH, —OH für beide das gleiche Spiegelbildpaar von Konfigurationsmöglichkeiten.

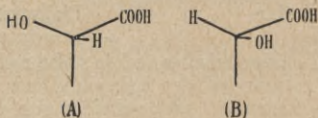


Fig. 15.

Denkt man nun das Molekül der Weinsäure aus zwei Hälften aufgebaut, so ergeben sich, wenn der Betrachtung die schematische Figur zugrunde gelegt wird, folgende vier Möglichkeiten:

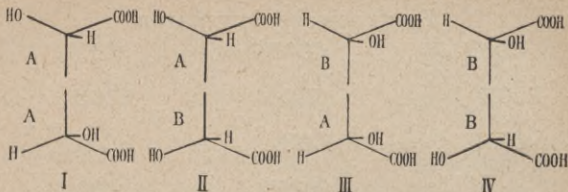


Fig. 16.

Man erkennt, daß Form II und III durch geeignetes Drehen miteinander räumlich zur Deckung gebracht werden können, also identisch sind. (Zur Unterstützung des räumlichen Vorstellungsvermögens tun einfache, aus Korkstücken und buntköpfigen Stecknadeln herzustellende Modelle gute Dienste.) Diese Konfiguration wird als „Mesoform“ bezeichnet; sie ist optisch inaktiv, weil die für das eine Kohlenstoffatom spezifische Rechtsdrehung innermolekular durch die gleichstarke Linksdrehung des anderen Kohlenstoffatoms kompensiert wird. Form I und IV dagegen stehen zueinander im Verhältnis von Bild zu Spiegelbild, die eine dreht rechts, die andere links (Rechtsweinsäure und Linksweinsäure). Das racemische Gemisch von Rechts- und Linksweinsäure führt den Namen „Traubensäure“ (acidum racemicum).

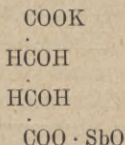
Verbindungen, die spiegelbildisomer sind, unterscheiden sich weder im chemischen Verhalten, noch — abgesehen von der Wirkung auf polarisiertes Licht — in physikalischen Eigenschaften (z. B. Löslichkeit) voneinander. Die Isolierung der optisch aktiven Formen der Weinsäure aus dem racemischen Gemisch mit den gewöhnlich geübten Verfahren (fraktionierte Kristallisation, Destillation, Sublimation) ist also nicht möglich. Sie gelingt jedoch auf folgende Weise: Man behandelt das Racemgemisch mit einer optisch aktiven Base, z. B. rechtsdrehendem Cinchonin, dabei entsteht ein Gemisch von zwei Salzen, nämlich

- | | |
|--------------------|-------------------|
| A) Rechtsweinsäure | B) Linksweinsäure |
| + Rechtsbase | + Rechtsbase. |

Die Individuen des Salzgemisches stehen nicht mehr im Verhältnis Bild: Spiegelbild zueinander (das Spiegelbild von A wäre nämlich Linksweinsäure + Linksbasis), unterscheiden sich dementsprechend auch in ihren physikalischen Eigenschaften, z. B. in ihrer Löslichkeit, und können also durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden. Aus Salz A läßt sich dann durch Umsetzung mit einer starken Mineralsäure die Rechtsweinsäure, aus Salz B die Linksweinsäure in freiem Zustand gewinnen.

Die geschilderte Methode ist das einzige allgemein gangbare Verfahren zur Trennung von Razemgemischen (handelt es sich, statt wie hier um zu trennende Säuren, um ein Razemat von Basen, so wird für die Salzbildung eine optisch aktive Säure angewendet). In Ausnahmefällen läßt sich zur Trennung von optischen Antipoden auch ein physiologisches Verfahren anwenden. Von Razematen, die als organische Nährsubstanzen in Frage kommen, wird mitunter eine der beiden Komponenten von Pilzen oder Bakterien als Nahrung bevorzugt, so daß die andere übrigbleibt. Ganz selten ist schließlich auch noch ein dritter Weg gangbar. Man hat Razemate kennengelernt, deren Lösungen bei bestimmten Versuchsbedingungen die beiden Komponenten in enantiomorphen Kristallen ausscheiden und auf diese Weise mechanisch trennen lassen.

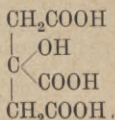
Rechtsweinsäure, kurz „Weinsäure“ genannt, findet sich in vielen Früchten, u. a. in Weintrauben. Die Salze werden Tartrate genannt. Das primäre Kaliumtartrat scheidet sich im Verlauf der Gärung des Traubensaftes als „Weinstein“ ab. Das gemischte Kalium-Natriumtartrat ist als Seignettesalz bekannt. Antimontrioxyd wird beim Kochen mit Weinstein zu Kaliumantimonyltartrat, „Brechweinstein“, gelöst.



Die Verbindung findet als Beizmittel in der Färberei Verwendung.

Cuprihydroxyd wird von Alkalitartraten unter Bildung tiefblauer, komplexer Verbindungen gelöst. Die sogenannte „Fehling'sche Lösung“, eine stark alkalische Lösung von Cuprisalz und Alkalitartrat, wird als Reagens auf reduzierende Stoffe, z. B. Zucker, verwendet: Reduktionsmittel scheiden aus der Lösung rotgelbes Cuprooxyd aus.

Zitronensäure, eine dreibasische Oxysäure, ist weitverbreitet. Sie kommt vor allem in sauren Früchten vor.



Zur Fabrikation bedient man sich der Zitronensäuregärung von Zucker, die durch gewisse Schimmelpilze hervorgerufen wird.

Kohlehydrate.

Unter den Aldehydalkoholen und Ketonalkoholen spielen diejenigen, die, abgesehen vom Karbonylkohlenstoffatom, an jedem Kohlenstoffatom eine Hydroxylgruppe tragen, in der belebten Natur eine große Rolle. Sie genügen in ihrer Bruttozusammensetzung der Formel $(C + H_2O)_n$ und erhielten wegen dieser formalen Beziehung den Namen „Kohlehydrate“. Die Bezeichnung wird üblicherweise auf die gesamte Klasse der Keton- und Aldehydalkohole und ihrer höher molekularen Kondensationsprodukte angewendet, ohne Rücksicht darauf, ob im einzelnen Fall stets die Bruttoformel $(C + H_2O)_n$ erfüllt ist — mit der einzigen Einschränkung, daß es sich um Verbindungen handelt, die neben der Karbonylgruppe wenigstens eine Hydroxylgruppe benachbart enthalten.

Die einfachen, d. h. durch Hydrolyse nicht in kleinere Bausteine spaltbaren Kohlehydrate werden als „Monosaccharide“ bezeichnet, die aus Monosacchariden durch intermolekulare Wasserabspaltung hervorgegangenen Kohlehydrate als „Polysaccharide“. Soweit bei den Polysacchariden die Anzahl der Monosaccharidbausteine bekannt ist, spricht man im einzelnen von Di-, Tri-, Tetrasacchariden.

Monosaccharide.

Je nachdem, ob eine Aldehydgruppe oder eine Ketogruppe im Molekül vorhanden ist, bezeichnet man die Monosaccharide als „Aldosen“ oder „Ketosen“. Die Anzahl der enthaltenen Sauerstoffatome, die in vielen Fällen (aber nicht immer) gleich der Zahl der Kohlenstoffatome ist, kommt in der Bezeichnung Biose, Triose, Tetrose, Pentose, Hexose usf. zum Ausdruck.

CH_2OH	CHO
CO	CHOH
CH_2OH	CHOH
	CHOH
	CH_2OH
Ketotriose	Aldopentose.

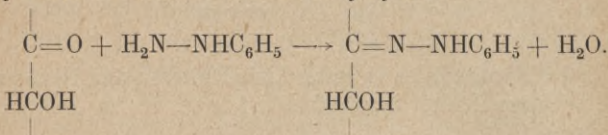
In der Natur spielen in erster Linie Pentosen und Hexosen eine wichtige Rolle. Synthetisch ist man bis zu Dekosen gekommen.

Oxydationsmittel greifen bei Aldosen zunächst bei der Aldehydgruppe an und führen zu Monokarbonsäuren, „Aldonsäuren“, weiterhin wird auch die endständige Hydroxylgruppe zum Karboxyl oxydiert, so daß Dikarbonsäuren, sogenannte „Zuckersäuren“ entstehen. Fehlingsche Lösung oxydiert sowohl Aldosen wie Ketosen, die Ausscheidung des Kupferoxyduls wird zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Zucker verwertet. Es entstehen bei dieser Oxydation in alkalischem Medium stets Gemische verschiedener Produkte, so daß die Menge des erhaltenen Kupferoxyduls nicht nach einer stöchiometrischen Gleichung, sondern nur mittels eines empirischen Faktors auf die vorhandene Zuckermenge schließen läßt. Auch ammoniakalische Silberoxydlösung wird reduziert: es entsteht ein „Silberspiegel“. Als einfacher Nachweis der Monosaccharide dient außer diesen beiden Reaktionen auch die Gelbfärbung bzw. Verharzung, die bei der Behandlung mit Alkali auftritt.

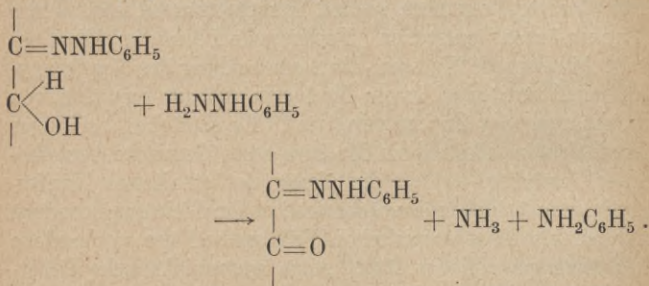
Durch Reduktion der Monosaccharide werden die entsprechenden Polyalkohole erhalten; aus Pentosen entstehen Pentite, aus Hexosen Hexite usw.

Können die besprochenen Reaktionen als typische Auswirkungen der Aldehyd- bzw. Ketonfunktion der Verbindung verstanden, also nicht als charakteristisch speziell für Kohlehydrate bezeichnet werden, so besitzt man im Verhalten gegen Phenylhydrazin ein strenges Kriterium für das Vorliegen von

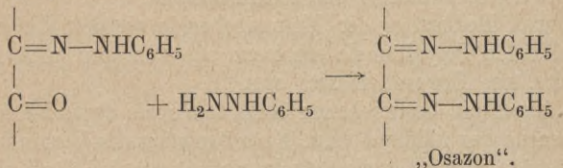
Karboxyl und Hydroxyl, und zwar in unmittelbarer Nachbarschaft (Definition der Kohlehydrate, siehe S. 98). In erster Reaktionsphase entstehen bei der Einwirkung von Phenylhydrazin in normaler Weise Phenylhydrazone:



Weitere Einwirkung von Phenylhydrazin bewirkt Oxydation der benachbarten Oxygruppe zur Karboxylgruppe, wobei ein Molekül Phenylhydrazin zu Ammoniak und Anilin reduziert wird:



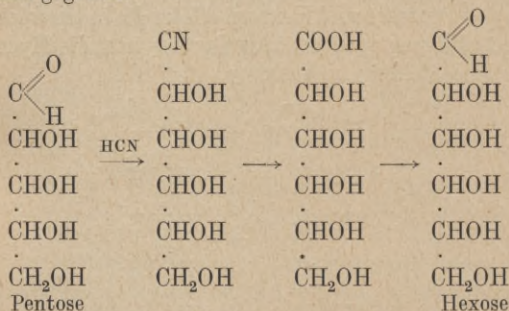
Mit der neugeschaffenen Karboxylgruppe reagiert schließlich unter normaler Hydrazonbildung noch ein drittes Molekül Phenylhydrazin:



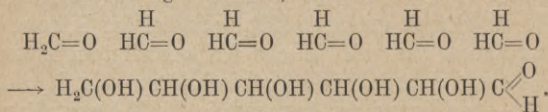
Die erhaltenen Bis-phenylhydrazone werden Osazone genannt; sie sind in ihren physikalischen Eigenschaften (Kristall-

form, Schmelzpunkt, Löslichkeit) viel charakteristischer als die Kohlehydrate selber und leisten daher für die Erkennung einzelner Zucker sowie für die Trennung von Zuckergemischen oft gute Dienste.

Als Aldehyde sind die Aldosen der Zyanhydrinsynthese zugänglich. In der Bildung des Nitrils, Verseifung zur Kohlensäure und Reduktion zum Aldehyd ist ein Weg zum systematischen Aufbau von Monosacchariden mit höherer Kohlenstoffatomzahl gegeben:



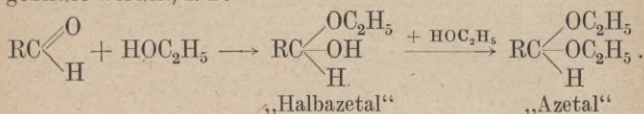
In der belebten Natur ist es ein anderer Vorgang, nach dem der Aufbau der Monosaccharide vor sich geht: Die Aldolkondensation des Formaldehyds. Bei geeigneter Hydroxylionenkonzentration (Verwendung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$) läßt sich auch in vitro Formaldehyd zu Kohlehydrat kondensieren; man erhält ein als „Formose“ bezeichnetes zuckerartiges Gemisch, das u. a. Hexosen erhält:



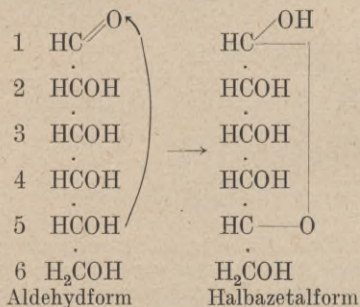
Zeigen die Aldosen in vieler Hinsicht durchaus Aldehydcharakter, so erweist andererseits eine Reihe von Eigenschaften mit Sicherheit, daß die Aldehydgruppe in wässriger Lösung nicht oder nur in einem sehr geringen Teil der Moleküle „frei“ vorliegt; sie ist vielmehr mit einer Hydroxylgruppe

desselben Moleküls, also intramolekular, halbzetalarartig verknüpft.

Unter Azetalen versteht man Verbindungen, die unter dem Einfluß gewisser Katalysatoren aus Aldehyden und Alkoholen gebildet werden, z. B.



Bei den Pentosen und Hexosen erfolgt die innermolekulare Halbzetalarbildung spontan. Als Partner tritt die Hydroxylgruppe in 5-Stellung in Reaktion,

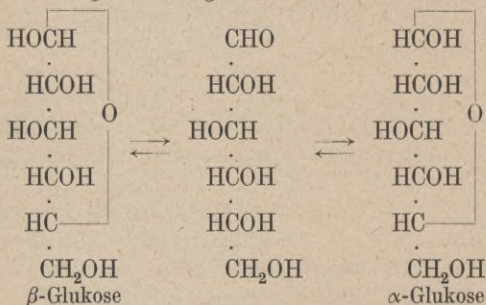


wobei sich das nach allgemeiner Erfahrung wegen Spannungsfreiheit besonders bevorzugte 6-Ringsystem ausbildet.

Wie die Formel erkennen läßt, wird bei der Bildung der Halbzetalarform das aldehydische Kohlenstoffatom asymmetrisch. Es sind danach für die Halbzetalarform — z. B. bei der Glukose — auf Grund der Asymmetrie des Kohlenstoffatoms C (1) (*ceteris paribus*) zwei Isomere von verschiedenem Drehwert theoretisch zu erwarten. Beide Formen sind bekannt, „ α -Glukose“ und „ β -Glukose“. Sie stehen, wie ausdrücklich betont sei, zueinander nicht im Verhältnis von Spiegelbildisomeren, denn nur bezüglich des Kohlenstoffatoms 1 ähneln

sie einander spiegelbildlich, im übrigen Teil des Moleküls dagegen decken sie sich. In kristallisiertem Zustand liegt jeweils nur eine der Formen vor. In Lösung verwandeln sich die beiden Halbazetalformen unter Ausbildung eines Gleichgewichtszustandes auf dem Weg über die Aldehydform wechselseitig in einander.

Unter Benutzung der Projektionsformeln (siehe S. 86) läßt sich das Gleichgewicht folgendermaßen formulieren:

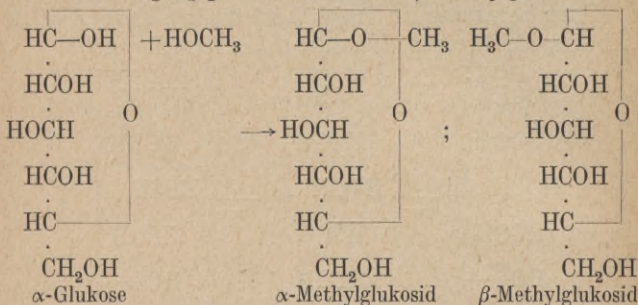


Durch Kristallisation ist aus der Gleichgewichtslösung ausschließlich α -Glukose, „gewöhnliche“ Glukose, zu erhalten, weil sie geringere Löslichkeit besitzt und weil sich mit dem Verlauf des Auskristallisierens dieser Form im entsprechenden Maß β -Glukose zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichtszustandes sukzessive umlagert. (Reine β -Glukose läßt sich auf anderem Weg darstellen.)

Löst man eine der beiden Formen auf, so findet partielle Umlagerung bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes statt; dabei ändert sich natürlich der Drehwert der Lösung. Diese Erscheinung wird „Mutarotation“ genannt.

Die gleichen Verhältnisse wie bei der Glukose findet man bei allen übrigen Monosacchariden — soweit sie genügend Kohlenstoffatome besitzen, um einen Halbazetalring oder Sechsring zu konstituieren — bei den Aldosen wie auch bei den Ketosen: praktisch liegt stets Halbazetalbindung vor.

Eine typische Reaktion der Halbazetalform ist die „Glukosidbildung“. Die Hydroxylgruppe in 1-Stellung (die „glukosidische Hydroxylgruppe“) läßt sich mit anderen Hydroxylverbindungen, z. B. Methylalkohol, sehr leicht unter Wasseraustritt veräthern. In dem genannten Beispiel bildet sich je nach dem Ausgangsprodukt ein α - oder β -Methylglukosid.

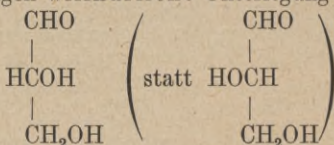


Nach der Methylierung ist natürlich die Rückbildung der Aldehydform nicht mehr möglich; es erfolgt somit auch keine gegenseitige Umwandlung der α - und β -Form, und die Erscheinung der Mutarotation bleibt bei Glukosiden aus.

Das beschriebene Methylglukosid ist das einfachste Beispiel aus einer Klasse von Stoffen, die in der Natur sehr häufig vorkommen. Man versteht unter Glukosiden allgemein Derivate von Zuckern, in denen das glukosidische Hydroxyl mit einer Hydroxylgruppe irgendeiner anderen Verbindung veräthert oder verestert ist. (Beispiele siehe S. 163, 164, 167, 205.)

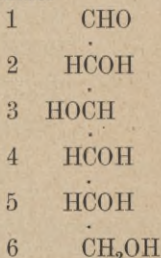
Die Aldohehexosen besitzen vier, in der Halbazetalform fünf asymmetrische Kohlenstoffatome. Diese sind sämtlich „ungleichwertig“, es fallen somit unter den Isomeren, die bei der Kombination aller Konfigurationsmöglichkeiten zu erdenken sind, nicht wie bei der Weinsäure (siehe S. 96) irgendwelche Formen als identisch zusammen, so daß sich die Zahl der Isomeren entsprechend der allgemeinen Formel $Z=2^n$ zu 2^4 bzw. 2^5 errechnet.

Die Wege zur Bestimmung der Konfiguration der einzelnen Monosaccharide sind zu kompliziert, als daß sie in dem gebotenen Rahmen erörtert werden könnten. Hervorgehoben sei, daß sich natürlich auch hier alle Konfigurationsangaben auf die notgedrungen willkürliche Unterlegung des Modells



für den rechtsdrehenden Glyzerinaldehyd beziehen. Diejenigen Kohlenstoffatome eines Monosaccharids, die in der Konfiguration dem asymmetrischen Kohlenstoffatom des Rechtsglyzerinaldehyds gleichen, werden mit dem Präfix d-, die entgegengesetzten mit dem Präfix l- bezeichnet.

Die Glukose der Formel



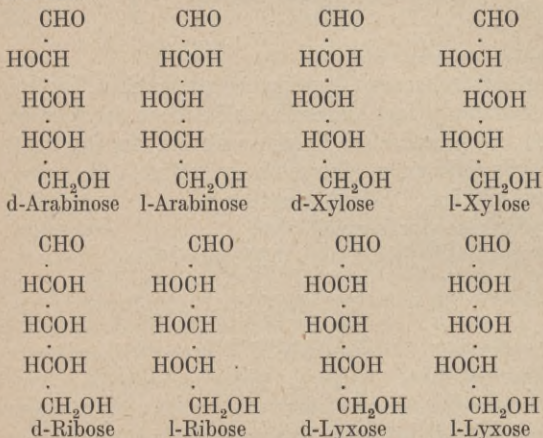
ist danach als d, l, d, d-Glukose definiert.

Da unter den vielen denkbaren Formen der Monosaccharide praktisch nur eine bescheidene Anzahl in Betracht kommt, genügt es meist, für die Kennzeichnung der Verbindung jeweils nur ein Kohlenstoffatom „namhaft“ zu machen. Verabredungsgemäß wird das von der Karbonylgruppe am meisten entfernte asymmetrische Kohlenstoffatom gewählt, im obigen Fall also das mit 5 bezifferte. Die optische Drehung, die das Molekül als Ganzes aufweist, wird durch das Vorzeichen (+)

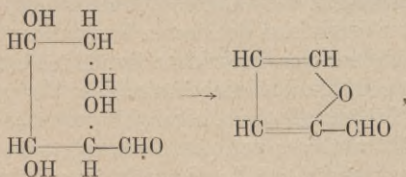
für Rechtsdrehung und (—) für Linksdrehung zum Ausdruck gebracht. Die oben formulierte rechtsdrehende Verbindung führt danach die Bezeichnung d-(+)Glukose.

Pentosen.

Die für die Aldehydform der Aldopentosen denkbaren $2^3 = 8$ Isomeren stellen sich in Projektionsformeln (Seite 86) folgendermaßen dar:



Die Pentosen sind nicht gärungsfähig. Beim Erhitzen mit verdünnter Säure bilden sie unter intramolekularer Wasserabspaltung Furfurol



das durch verschiedene Farbreaktionen (z. B. Rotfärbung von Anilin in saurer Lösung) leicht nachzuweisen ist.

Die natürlich vorkommenden Pentosen sind sämtlich Aldosen. In polymerer Form, als „Pentosane“, sind sie im Pflanzenreich weitverbreitet.

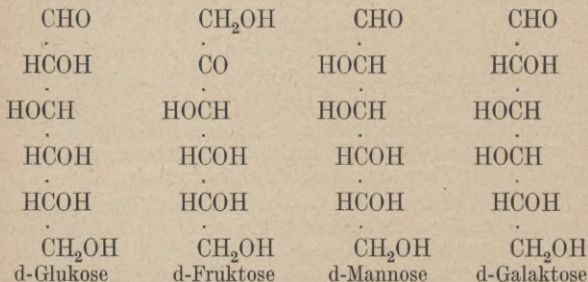
l-(+)Arabinose findet sich als Pentosan in vielen Pflanzen, unter anderem im arabischen Gummi. Reduktion von Arabinose führt zu dem entsprechenden fünfwertigen Alkohol, dem Arabit.

d-(+)Xylose ist als Pentosan in Holz, Stroh, Kleie vorhanden und läßt sich aus diesen Stoffen durch Behandeln mit verdünnter Säure gewinnen.

d-(+)Ribose hat als Bestandteil vieler Nukleinsäuren Bedeutung.

Hexosen.

Die wichtigsten Monosaccharide sind Hexosen, und zwar mit wenigen Ausnahmen Aldohexosen. Vier unter ihnen, die d-Glukose, d-Mannose, d-Galaktose und d-Fruktose, sind vergärbbar.

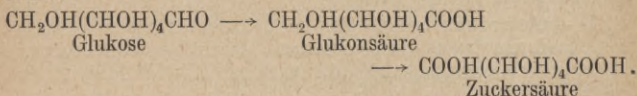


d-(+)Glukose, Traubenzucker, kommt frei in Früchten, z. B. Trauben, vor; Honig ist im wesentlichen ein Gemisch von Traubenzucker und Fruktose. In geringer Menge findet sich Glukose im Blut, in größerer Menge bei Zuckerkrankheit im Harn. Mengemäßig viel bedeutender als das Vorkommen des freien Monosaccharids ist das Vorkommen der Glukose als Baustein der Polysaccharide Stärke, Glykogen, Zellulose und als Teilkomponente der Disaccharide Rohrzucker, Milchzucker, Malzzucker.

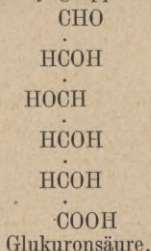
Die technische Gewinnung von Glukose geschieht durch Hydrolyse von Stärke oder Zellulose.

Die gewöhnliche kristallisierte d-Glukose ist α -d-Glukose (s.

S. 103). Bei der Reduktion geht Glukose in den Alkohol d-Sorbit über, Oxydation verwandelt in Glukonsäure oder weiter in Zuckersäure.



In einem besonderen Reaktionsgang läßt sich auch ein Oxydationsprodukt erhalten, in dem die endständige CH_2OH -Gruppe zum Karboxyl oxydiert, die Aldehydgruppe dagegen unangegriffen ist:



Glukuronsäure kommt in kleinen Mengen im tierischen Organismus vor, an Phenol gebunden z. B. im Harn.

Glukose ist den verschiedensten Gärungen zugänglich (S. 114). Sie besitzt etwa die halbe Süßkraft des Rohrzuckers und wird als Süßstoff in der Nahrungsmittelindustrie verwendet.

Neben d-Glukose ist die d-(—)Fruktose (Formel s. S. 107) das wichtigste Monosaccharid. Die Fruktose ist eine der wenigen genauer bekannten Ketosen. Die Sauerstoffbrücke der Halbazetalbindung führt vom Karbonylkohlenstoffatom zum Kohlenstoffatom 6. Die Verbindung kommt, wie der Name andeutet, in Früchten vor, ferner ist sie Komponente des Rohrzuckers, Bestandteil des Honigs und Baustein des Polysaccharids Inulin, eines Reservekohlehydrates mancher Pflanzenknollen.

d-(+)Mannose (Formel s. S. 107) ist Bestandteil des in einigen Pflanzen gefundenen Polysaccharids Mannan.

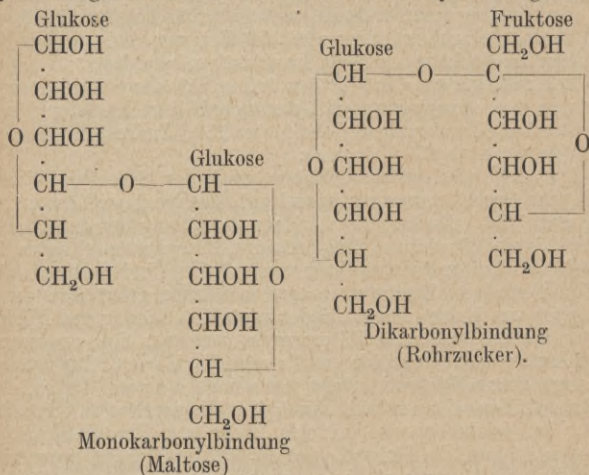
d-(+)Galaktose ist durch Hydrolyse des Bisaccharids Laktose (Milchzucker) zu gewinnen; sie kommt auch in manchen Gummiarten vor. Reduktion führt zum sechswertigen Alkohol Dulcitol, Oxydation zu der Dikarbonsäure Schleimsäure.

Glukosamin ist ein Repräsentant der sogenannten Amino-

zucker, Monosaccharidderivate, in denen eine Hydroxylgruppe — und zwar nicht die glukosidische — durch die Aminogruppe ersetzt ist. Glukosamin ist der Baustein des Chitins, einer tierischen Gerüstsubstanz, die z. B. den Hauptbestandteil des Krustazeeenpanzers ausmacht.

Disaccharide.

Disaccharide entstehen durch Abspaltung eines Moleküls Wasser zwischen zwei Monosaccharidmolekülen. Als Bausteine der natürlich vorkommenden Disaccharide fungieren fast ausnahmslos Hexosen. Eine der beiden Monosaccharidkomponenten beteiligt sich stets mit dem glukosidischen Hydroxyl am Wasseraustritt, bisweilen sind aber auch beide Monosaccharidmoleküle an den glukosidischen Kohlenstoffatomen miteinander verknüpft; man spricht im ersten Fall von Monokarbonylbindung, im zweiten Fall von Dikarbonylbindung:



Die beiden Verbindungstypen sind im chemischen Verhalten charakteristisch voneinander unterschieden. Beim Vorliegen von Monokarbonylverknüpfung ist noch die eine der

Karbonylgruppen (bzw. glukosidischen Hydroxylgruppen) intakt, das Disaccharid weist dementsprechend alle wesentlichen Eigenschaften der Monosaccharide auf (Reduktionswirkung, Osazonbildung usw.). Im Falle der Dikarbonylverbindung dagegen fehlen die für die funktionelle Carbonylgruppe charakteristischen Monosaccharideigenschaften.

Die hydrolytische Spaltung der Disaccharide läßt sich unter Zuhilfenahme von Fermenten oder durch Wasserstoffionenkatalyse durchführen.

Saccharose, Rohrzucker (Formel s. oben), enthält je ein Molekül d-(+)Glukose und ein Molekül d-(—)Fruktose, die in Dikarbonylbindung miteinander verknüpft sind; die Verbindung gibt also nicht die für Monosaccharide charakteristischen Reaktionen. Die wässrige Lösung ist rechtsdrehend. Schon durch sehr geringe Mengen freier Säuren wird Rohrzucker in seine beiden Komponenten gespalten. Da nun die Fruktose stärker linksdrehend ist als die Glukose rechtsdrehend, so kehrt sich bei der Hydrolyse der Drehungssinn um; daher wird der Vorgang als Inversion, das entstandene Zuckergemisch als Invertzucker bezeichnet.

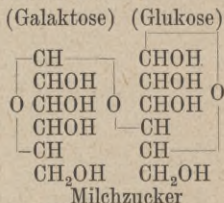
Rohrzucker kommt in Früchten und im Saft der verschiedensten Pflanzen vor. Ausgangsmaterial der technischen Darstellung sind in erster Linie Zuckerrüben (Gehalt etwa 15% Zucker) und Zuckerrohr (Gehalt etwa 20% Zucker).

Aus den geschnitzelten Rüben wird der Saft mit Wasser nach dem Gegenstromprinzip ausgelaugt. Die erhaltene Lösung enthält etwa 15% Zucker; sie wird zur Ausfällung der enthaltenen freien Säuren (Oxalsäure, Zitronensäure, Phosphorsäure) sowie der Eiweißstoffe mit gelöschtem Kalk versetzt. Der Überschuß an Kalk, der in Form von Kalziumsaccharat in Lösung geht, wird durch Einleiten von Kohlendioxyd wieder ausgefällt. Lösung und Niederschlag werden sodann in Filterpressen getrennt. Der gewonnene „Dünnsaft“ wird eingedickt und nochmals filtriert. Die weitere Einengung zum Dicksaft erfolgt unter vermindertem Druck. Der auskristallisierte Zucker wird durch Zentrifugieren vom Sirup befreit. Der schließlich verbleibende, nicht zur Kristallisation zu bringende Sirup, die Melasse, wird als Viehfutterzusatz verwendet oder alkoholisch vergoren. Der gewonnene, noch siruphaltige Zucker wird nochmals gelöst und durch Filtrieren über Adsorptionskohle raffiniert und abermals im Vakuum eingedampft.

Honig ist natürlicher Invertzucker, Kunsthonig wird aus invertiertem Rohrzucker bereitet.

Maltose, Malzzucker (Formel s. S. 109), entsteht unter der Wirkung verschiedener Fermente (Maltase, in gekeimter Gerste; Ptyalin, im Speichel) aus Stärke. Die Maltose enthält zwei Glukosemoleküle in Monokarbonylbindung, zeigt also noch die typischen Monosaccharidreaktionen.

Laktose, Milchzucker, ist aus je einem Molekül d-(—)Galaktose und d-(+)Glukose aufgebaut. Die Verknüpfung der beiden Komponenten entspricht jener der beiden Glukosemoleküle in der Maltose.



Laktose wurde nur in der Milch aufgefunden. Frauenmilch enthält 5—6,5%, Kuhmilch 4—5% Milchzucker.

Zellobiose, ein Abbauprodukt der Zellulose, besteht aus zwei Molekülen Glukose, die durch Monokarbonylbindung miteinander in derselben Weise verknüpft sind wie in der Maltose, nur daß dort α -glukosidische, hier β -glukosidische Bindung vorliegt (über α - und β -Form s. S. 102).

Höhere Polysaccharide.

Die höheren Polysaccharide sind in Wasser nur kolloidal löslich oder unlöslich. Sie erweisen sich durch das Röntgendiagramm als kristallin, die Kristalle sind jedoch von submikroskopischen Dimensionen. Die Polysaccharide sind aus Monosacchariden nach dem gleichen Bauprinzip aufgebaut wie die Disaccharide.

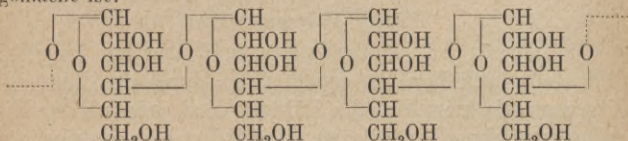
Bei der Hydrolyse werden ausschließlich gleich-atomzahlige Monosaccharidbausteine gefunden, also entweder Hexosen oder Pentosen.

Stärke findet sich als sekundäres Produkt des Assimilationsvorganges in den Chlorophyllkörpern der Pflanzen und als Reservestoff gestapelt in Form der „Stärkeköerner“. Besonders reichen Stärkegehalt weisen Samen und Wurzelknollen auf.

Das Stärke Korn besitzt eine gewisse Struktur: die äußere

Schicht, das Amylopektin, enthält Phosphorsäure und zeigt auch sonst gegenüber dem Inneren des Kornes, der „Amylose“, chemisch bzw. physikalisch einige Unterschiede: die Teilchengröße des Amylopektins ist erheblich größer als die der Amylose; damit stimmt überein, daß der letztgenannte Anteil in kolloidalen Lösungszustand überzuführen ist, die Hüllsubstanz dagegen nur verquillt oder verkleistert. Amylose wird durch Jod blau, Amylopektin rot gefärbt.

Bestimmungen der Teilchengröße durch Messung des Konzentrationsgradienten und der Sedimentationsgeschwindigkeit im Ultrazentrifugat führen zu den Werten von 50000—200000 für das Molekulargewicht. Der durch Hydrolyse erhältliche Elementarbaustein der Stärke ist d-Glukose; Diastase, ein Ferment in keimender Gerste, baut zur Maltose ab. In das Glukoseradikal der Stärke lassen sich drei Methylgruppen, und zwar bei C(2), C(3), C(6) einführen. Für die gegenseitige Verknüpfung der Glukoseradikale scheiden demnach die Hydroxylgruppen dieser Kohlenstoffatome von vornherein aus. Dieser Befund stimmt mit dem Resultat überein, daß als Abbauprodukt Maltose (Verknüpfung zwischen C(4) und C(1)!) zu gewinnen ist. Unter der Voraussetzung, daß die Maltose in der Stärke wirklich präformiert ist, kommt man zu dem Schluß, daß in der Stärke Ketten von Halbazetal-glukoseresten, die in 4-Stellung glukosidisch miteinander verknüpft sind, vorliegen — ein Ergebnis, das auch durch andere Gründe wahrscheinlich gemacht ist:



Nach dieser Vorstellung weist die Stärke aldehydische bzw. glukosidische Endgruppen auf; merkwürdigerweise versagen jedoch die typischen Reaktionen für die Aldehydgruppe: es erfolgt weder Umsetzung mit Phenylhydrazin, noch Reduktion Fehlingscher Lösung, noch Verharzung beim Behandeln mit Alkali.

Als Zwischenprodukt beim Abbau der Stärke lassen sich „Dextrine“, undefinierte Gemische verschiedener Abbauprodukte, erhalten. Stärke ist nicht direkt vergärbbar.

Glykogen, auch tierische Stärke genannt, ist das Reservekohlehydrat des Muskels; es findet sich bei manchen Tierklassen besonders gestapelt in der Leber. Glykogen scheint mit Amylopektin identisch zu sein.

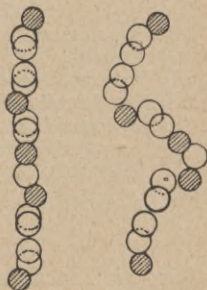
Zellulose kommt nur im Pflanzenreich vor; sie bildet einen Bestandteil der Zellwände. Zellulose ist in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien völlig unlöslich. Konzentrierte Säuren hydrolysieren zu d-Glukose. Als Zwischenprodukt läßt sich Zellobiose fassen. Das Molekulargewicht dürfte nach den Befunden der Ultrazentrifugenmethode vielleicht in der Größenordnung von 300000 liegen.

Azetylierung erfolgt wie bei der Stärke an den Kohlenstoffatomen (2), (3), (6), und es ergibt sich, wenn man die Zellobiose als präformiert ansieht, für die Zellulose ein Strukturbild, das dem der Stärke adäquat ist, nur daß hier β -glukosidische, bei der Stärke α -glukosidische Verknüpfung vorliegt. Der eklatante Unterschied von Stärke und Zellulose bezüglich der physikalischen Eigenschaften, vor allem bezüglich der mechanischen Festigkeit, dürfte seine Ursache in der durch die α -glukosidische Verknüpfung einerseits und β -glukosidische Verknüpfung andererseits bedingten Verschiedenheit der räumlichen Anordnung der Glukosereste haben; die β -glukosidisch geknüpfte Kette ist gestreckt wie eine Faser, die α -glukosidisch geknüpfte dagegen ist stark gewinkelt und erweckt unmittelbar die Vorstellung eines lockeren Gefüges.

Technologisches. Die Bedeutung der Zellulose in ihrer natürlichen Form als Faserstoff (Flachs, Hanf, Baumwolle) ist allbekannt.

Zellstoff wird aus Holz oder aus Stroh hergestellt: Holzschliff (zerfasertes Holz) wird durch Erhitzen mit Kalziumsulfid („Sulfitlauge“) von Harz, Lignin usw. befreit; die genannten Stoffe gehen in Lösung, Zellulose bleibt unangegriffen („Sulfitzellstoff“); Stroh wird mit Natronlauge behandelt („Natronzellstoff“). Zur Papierfabrikation wird der Zellstoff mit Wasser zu einem Brei angerührt, mit verschiedenen Zusätzen versehen (Bariumsulfat, Kolophonium), geformt und getrocknet.

Zellulosetrinitrat ist Schießbaumwolle. Durch Behandeln mit Alkohol-Äther erfolgt eine Gelatinierung; getrocknet und gekörnt



Glukosekette der Zellulose (α -glukosidische Bindung) Glukosekette der Stärke (β -glukosidische Bindung)

Die Glukoseringe sind von der Seite betrachtet.
Weiß: C-Atome, schraffiert: O-Atome
Fig. 17.

ist dieses Produkt das sogenannte „rauchschwache Schießpulver“. Das Gemisch von Mono- und Dinitrat ist in Äther löslich und als „Kollodium“ bekannt. Besondere technische Bedeutung besitzen die Lösungen niedrigviskoser Nitrozellulosen in Estern, Ketonen usw. als „Nitrolacke“.

Zelluloid ist ein Produkt aus Kollodium und Kampfer.

Kunstseide wird durch Ausfällung kolloid gelöster Zellulose dargestellt:

1. „Viskoseseseide.“ Die Zellulose wird durch Behandeln mit Kalilauge und Schwefelkohlenstoff in Xanthogensäureester übergeführt und dann in dieser Form kolloidal gelöst. Die erhaltene Flüssigkeit wird in ein Bad von verdünnter Schwefelsäure gepreßt. Dabei erfolgt Ausfällung des Xanthogenats und weiterhin Abspaltung der Xanthogensäure.

2. „Kupferseide“, Glanzstoff. Zellulose löst sich in Kupferoxydammoniak. Die Lösung wird durch Spindüsen fadenförmig in ein Fällbad von 50%iger Schwefelsäure gepreßt.

3. „Azetatseide“. Zellulose wird mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Eisessig als Lösungsmittel für das entstehende Zelluloseazetat und etwas Schwefelsäure als Katalysator verestert und durch Düsen in Wasser als Fällbad gepreßt.

Zellwolle ist auf Stapel geschnittene Kunstseide.

Photographische Filme werden aus Zelluloid oder aus Zelluloseazetat hergestellt.

Die Hydroxylgruppen der Zellulose lassen sich auch veräthern. Technisch werden die Zelluloseäther durch Umsetzung der Zellulose mit Alkylhalogenid in Gegenwart von Natronlauge dargestellt. Die z. T. wasserlöslichen bzw. quellbaren Zellulosemethyläther besitzen Bedeutung als Klebstoffe u. dgl., die Benzylzellulose ist wichtig als besonders wasserbeständiger Lack.

Alkoholische Gärung.

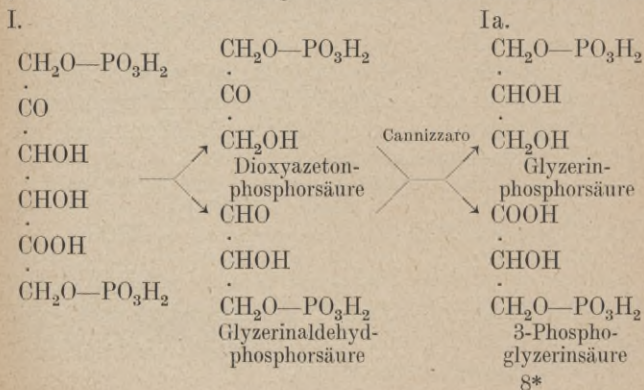
Für den Reaktionsablauf des biochemischen Abbaus der Kohlehydrate, welchen Verlauf er im einzelnen auch nimmt, steht ein und derselbe Prozeß, die sogenannte Gärung, im Mittelpunkt. Unter Gärung im strengen Sinne des Wortes versteht man die energieliefernde Spaltung von Kohlehydrat ohne Verbrauch von Sauerstoff. Beispiele für Gärung dieser Art sind die alkoholische Gärung und die Milchsäuregärung (Glykolyse). In einem weitergefaßten Sinn des Wortes Gärung

spricht man auch von Essigsäure-, Buttersäure-, Zitronensäuregärung usw. Vorgänge wie die genannten haben mit der echten Gärung die ersten Reaktionsstufen gemeinsam, die späteren Reaktionsphasen beruhen auf speziellen oxydativen Prozessen.

Der bestuntersuchte Spezialfall einer Gärung ist die Verwandlung von Zucker in Alkohol und Kohlendioxyd.

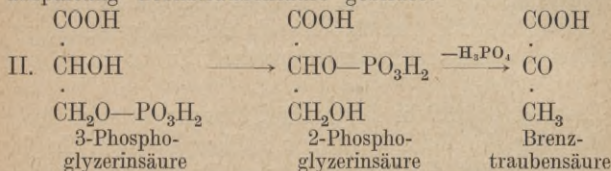
Biologisch gesehen, handelt es sich bei der alkoholischen Gärung um denjenigen Vorgang, durch den die Hefezellen ihre Betriebsenergie gewinnen. Chemisches Interesse gewann diese Reaktion, als E. Buchner den Nachweis erbringen konnte, daß die Gärwirkung nicht an die lebende Hefezelle gebunden ist, sondern daß auch zellfreier Hefepreßsaft Zucker in Gärung versetzt.

Eingeleitet wird die Folge der Gärungsreaktionen durch Veresterung des Kohlehydrates mit Phosphorsäure. In der Hefezelle verfällt die Glukose hierbei der Phosphorylierung wahrscheinlich nicht unmittelbar, sondern auf dem Umweg über intermediären Aufbau von Glykogen. Das erste Phosphorylierungsprodukt, Glukose-1-phosphat, wandelt sich in ein Gemisch von Glukose-6-phosphat und Fruktose-6-phosphat um. Aus dem letztgenannten Produkt entsteht durch

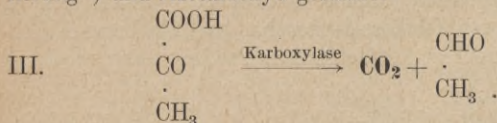


weitere Veresterung Fruktose-1,6-diphosphat (= Fruktose-1,6-diphosphorsäure). Das Fruktosediphosphat spaltet sich in je 1 Mol. Glycerinaldehydphosphorsäure und Dioxyazetonphosphorsäure und diese beiden Triosephosphate disproportionieren sich in einer Cannizzaro-Reaktion zu Glycerinphosphorsäure und „Phosphoglyzerinsäure“, das heißt, in einen Alkohol und eine Karbonsäure.

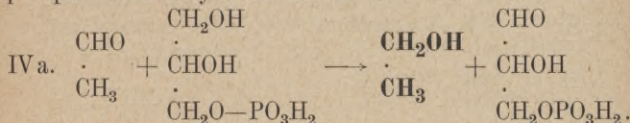
Aus der 3-Phosphoglyzerinsäure wird durch Umlagerung 2-Phosphoglyzerinsäure und aus dieser durch Phosphorsäureabspaltung Brenztraubensäure gebildet:



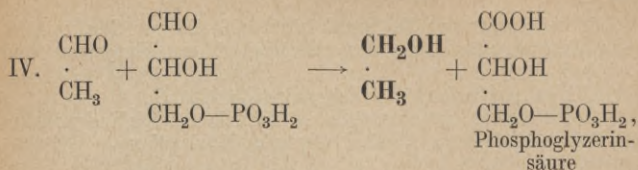
Aus der Brenztraubensäure wird durch das Enzym Karboxylase (S. 213) Kohlendioxyd abgespalten („Dekarboxylierung“) und Azetaldehyd gebildet:



Der Azetaldehyd wird zu Äthylalkohol hydriert, und zwar im Anfang des Reaktionsablaufs von der nach Ia entstandenen Glycerinphosphorsäure, die dadurch zu Glycerinaldehydphosphorsäure dehydriert wird:

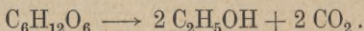


Später erfolgt die Hydrierung des Azetaldehyds vorwiegend durch die nach I gebildete Glycerinaldehydphosphorsäure (oder Dioxyazetonphosphorsäure),



wobei wieder Phosphoglyzerinsäure gebildet wird, die nach II weiterreagieren kann.

Durch die Disproportionierung der nach I gebildeten Triosephosphorsäure mit dem Azetaldehyd wird die Reaktion Ia, da sie langsamer verläuft, später in den Hintergrund gedrängt. Die neben der stetig ablaufenden Reaktion I sich abspielende Reaktionsreihe hat also, einmal durch Ia in Gang gebracht, die Folge II, III, IV; II, III, IV; usw. Summenmäßig lassen sich die Teilgleichungen, wenn man das beim Start entstehende Glyzerin außer Betracht läßt, zusammenfassen zu

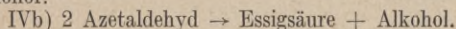


Als Phosphorsäuredonator dient bei der Phosphorylierung Adenosintriphosphorsäure (Adenylpyrophosphorsäure, s. S. 120), welche hierbei zur Adenosinmonophosphorsäure (S. 145), wird, die Übertragung der Phosphorsäure geschieht durch Phosphorylasen. Im Verlauf der Reaktion II kehrt die Phosphorsäure im Kreislauf wieder zur Adenosinmonophosphorsäure zurück. Die Wasserstoffübertragung auf den Azetaldehyd von der Glyzerin- bzw. Triosephosphorsäure gemäß IVa bzw. IV geschieht durch die Cozymase (S. 131), indem dieses Coenzym intermediär den Wasserstoff aufnimmt (zur „Dihydrocozymase“ wird) und dann an den Azetaldehyd weitergibt (Reoxydation zu Cozymase).

Künstlich läßt sich der normale Ablauf der Gärung auf folgende zwei Arten in andere Bahnen lenken:

1. Wird durch Zusatz von Natriumbisulfit der nach III gebildete Azetaldehyd in Form der schwer löslichen Additionsverbindung „abgefangen“, so kann das nach I anfallende Glyzerin nicht mehr nach IV aus dem System verschwinden, infolgedessen tritt Reaktion Ia wieder in ihr Recht, und die Reaktionsfolge ist also I, Ia, II, III usf. (Glyzerinsynthese).

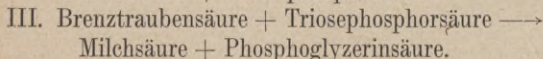
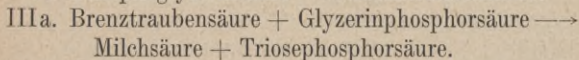
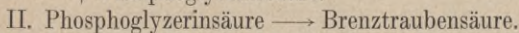
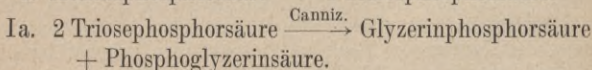
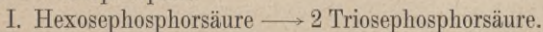
2. Bei Zusatz von Karbonat tritt an Stelle von Reaktion IV eine Disproportionierung des Azetaldehyds zu Essigsäure und Alkohol:



Reaktionsfolge ist also: I, Ia, II, III, IVb usw. Als Endprodukte erscheinen Essigsäure, Alkohol, Glycerin, Kohlendioxyd.

Glykolyse.

Die alkoholische Gärung ist die energieliefernde Reaktion im Stoffwechsel einiger Heferasen. Ganz ähnlichen Gesetzen folgt der anaerobe Kohlehydratabbau im tierischen Gewebe, die sogenannte Glykolyse oder Milchsäuregärung. Bis zur Bildung der Brenztraubensäure ist der Reaktionsverlauf in beiden Fällen der gleiche. Infolge des Fehlens der Karboxylase ist jedoch der Brenztraubensäure beim anaeroben Kohlehydratabbau im Muskel die Möglichkeit des Übergangs in Azetaldehyd genommen. Sie wird zu Milchsäure hydriert und zwar, ganz analog zu den Verhältnissen bei der Reduktion des Azetaldehyds, anfangs von der nach Ia entstehenden Glycerinphosphorsäure, später vorwiegend von dem nach I gebildeten Triosephosphat.



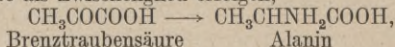
Die an die Spaltung I sich anschließende Kettenreaktion hat also, zunächst durch Ia in Gang gebracht, im weiteren Verlauf die Folge II, III; II, III; usw.

Mit der Alkoholgärung hat wahrscheinlich auch der oxydative Totalabbau der Kohlehydrate im Stoffwechselprozeß (s. S. 119) die Anfangsphasen gemeinsam.

Als Regulator der Kohlehydrat abbauenden Fermente spielt das

von der Pankreasdrüse erzeugte Insulin eine wichtige Rolle. Durch Insulingabe lassen sich die Kohlehydrat-Stoffwechselstörungen bei Diabetes temporär beheben.

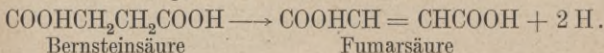
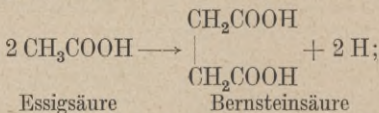
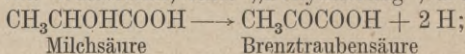
Auch die im Organismus getätigte Umwandlung von Kohlehydrat in Stoffe der beiden wichtigen anderen Nährstoffgruppen vollzieht sich wahrscheinlich über Reaktionsphasen der Gärung. Die Umwandlung von Kohlehydrat in Eiweiß dürfte über Brenztraubensäure als Zwischenglied erfolgen,



die Verwandlung in Fett auf dem Weg über Azetaldehyd durch Aldolkondensation („Paarigkeit“ der Kohlenstoffatomzahl der natürlichen Fettsäuren!) mit anschließender Reduktion der Hydroxylgruppen und Oxydation der Aldehydgruppe.

Biologische Oxydation.

Die Oxydation der organischen Substanz in der Zelle, die „Zellatmung“, ist der Fundamentalprozeß, der dem Organismus die Energie liefert für endotherme chemische Umwandlungen und Synthesen — nur die grüne Pflanze vermag zur Kohlehydratsynthese die Energie des Sonnenlichtes zu nutzen — und für mechanische Leistungen, wie Bewegung und Aufrechterhaltung einer Temperaturdifferenz zur Umgebung. Die zu oxydierenden Substanzen werden in der Zelle nicht direkt durch Sauerstoff angegriffen und zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt. Die Oxydation besteht vielmehr zunächst in einem Entzug von Wasserstoff, einer „Dehydrierung“, z. B.:



Die bei der Dehydrierung entstandenen Produkte werden auf Wegen, die noch nicht in allen Einzelheiten völlig geklärt sind,

je nach ihrer Art über die Reaktionsstufen von Wasseranlagerung, erneuter Dehydrierung, Disproportionierung, Dekarboxylierung weiter abgebaut.

Auch der bei der Dehydrierung entbundene Wasserstoff verfällt nicht direkt der Oxydation durch Sauerstoff, sondern muß erst eine lange Kette von Substanzen durchwandern, bis er den Sauerstoff erreicht. Den Transport besorgen hierbei wasserstoffübertragende Enzyme, die „Dehydrogenasen“ (s. S. 131).

Chemische Vorgänge bei der Muskelkontraktion.

Eine wichtige Rolle spielt der Kohlehydratabbau, sowohl der anaerobe (die Glykolyse) wie der aerobe (die Verbrennung der durch die Glykose entstandenen Milchsäure) bei der Muskelbewegung. Beide Prozesse sind stark exotherm, ganz besonders der aerobe Abbau. Jedoch bildet die bei dem Ablauf dieser Reaktionen gelieferte Energie nicht die unmittelbare Quelle der Muskelkraft. Wie man festgestellt hat, setzt der Kohlehydratabbau erst nach der Kontraktion ein und liefert lediglich die Energie nach, die bei der vorangegangenen Kontraktion verbraucht worden ist. Das gleiche gilt für die Zerfallsreaktionen zweier weiterer Stoffe, der Kreatinphosphorsäure und der Adenylpyrophosphorsäure (s. S. 117), die miteinander und mit den beiden Prozessen des Kohlehydratabbaus in der Weise verknüpft sind, daß jede Zerfallsreaktion durch ihre Energielieferung zur Resynthese der Spaltprodukte der ihr vorausgegangenen Reaktion (im folgenden Schema der darüberstehenden Reaktion) führt. Die vier Reaktionen sind also energetisch „hintereinander geschaltet“.

- I. Adenylpyrophosphorsäure \rightarrow Adenylsäure + 2 Phosphorsäure
(Adenosintriphosphorsäure) säure
- II. Kreatinphosphorsäure \rightarrow Kreatin + Phosphorsäure
- III. Glykogen \rightarrow Milchsäure
- IV. Milchsäure (od. $C_6H_{12}O_6$) \rightarrow $CO_2 + H_2O$.

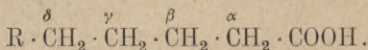
Die bei der Verbrennung der Milchsäure (\xrightarrow{IV}) gewonnene

Energie dient also zur Resynthese von Glykogen aus Milchsäure ($\overset{\text{III}}{\leftarrow}$) — es ist hierbei nur die Verbrennung von 20% der nach III gebildeten Milchsäure notwendig, um die übrigen 80% wieder zu Glykogen zurückzuverwandeln —, die durch Spaltung des Glykogens ($\overset{\text{III}}{\rightarrow}$) gewonnene Energie dient zur Resynthese von Kreatinphosphorsäure ($\overset{\text{II}}{\leftarrow}$), und die bei der Spaltung der Kreatinphosphorsäure ($\overset{\text{II}}{\rightarrow}$) gewonnene zur Resynthese von Adenylpyrophosphorsäure ($\overset{\text{I}}{\leftarrow}$). Ganz ausschließlich gilt, wie bemerkt sei, diese Aufeinanderfolge allerdings nicht. So kann die Verbrennung der Milchsäure ($\overset{\text{IV}}{\rightarrow}$) auch direkt zur Resynthese von Kreatinphosphorsäure verwertet werden ($\overset{\text{II}}{\leftarrow}$) außer oder anstatt zur Resynthese von Glykogen ($\overset{\text{III}}{\leftarrow}$).

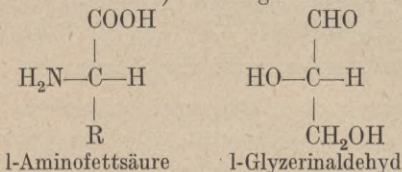
Die Dephosphorylierung der Adenylpyrophosphorsäure ($\overset{\text{I}}{\rightarrow}$) ist der erste der zurzeit genau bekannten chemischen Reaktionen, die mit der Muskelkontraktion in Zusammenhang stehen. Auch diese Reaktion aber ist nicht die Ursache der Kontraktion, sondern nur ein Erholungsprozeß. Der vor den beschriebenen Reaktionen ablaufende Fundamentalprozeß, der bei der Muskelbewegung die Umwandlung der chemischen Energie in mechanische bewirkt, ist noch unbekannt. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Ionenreaktion, möglicherweise um die Folgen einer Mobilisierung von Kaliumionen.

Aminosäuren.

Als Aminosäuren bezeichnet man Karbonsäuren, in deren Kohlenwasserstoffrest ein Wasserstoffatom durch die Amino-Gruppe ersetzt ist. Nach der Stellung der Aminogruppe in bezug auf die Karboxylgruppe unterscheidet man α -, β -, γ -, δ -Verbindungen.

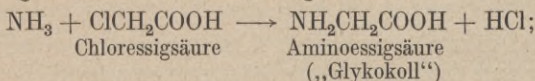


Die Aminosäuren bilden die Bausteine der Eiweißstoffe. Als Spaltprodukte der Proteine werden bemerkenswerterweise fast ausschließlich α -Aminosäuren erhalten; sie sind sämtlich — bis auf das Glykokoll, das kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält — optisch aktiv, und zwar weisen alle (bis auf zwei Ausnahmen) l-Konfiguration auf.

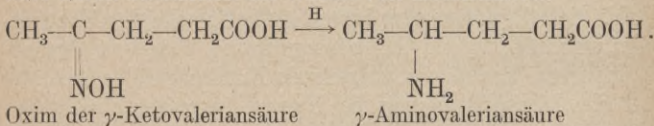


Im Eiweiß maligner Tumoren finden sich, wie vor kurzem entdeckt wurde, auch d-Aminosäuren.

Synthetisch lassen sich Aminosäuren gewinnen durch Einwirkung von Ammoniak auf halogenierte Fettsäuren:

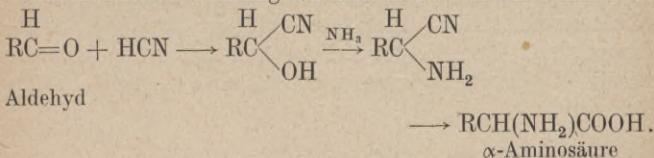


oder durch Reduktion der Oxime von Ketonen:

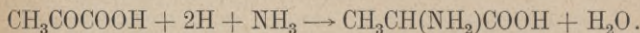


Die wichtigen α -Aminosäuren lassen sich im besonderen noch nach folgenden zwei Methoden darstellen:

1. Überführung von Aldehyden oder Ketonen in Zyanhydrine, Umsetzung der Zyanhydrine mit Ammoniak zu Aminonitrilen und Verseifung der Nitrile zu den Karbonsäuren:

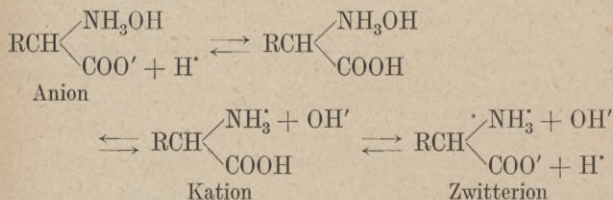


2. Reduktion von α -Ketonsäuren in Gegenwart von Ammoniak:



Die Aminosäuren zeigen amphoterer Verhalten: sie sind auf Grund der NH_2 -Gruppe zur Salzbildung mit Säuren, auf Grund der Karboxylgruppe zur Salzbildung mit Basen befähigt.

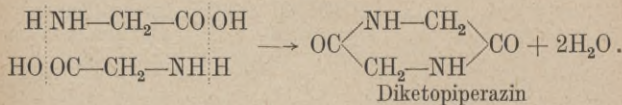
In der wässrigen Lösung der Aminosäuren liegt ein Gleichgewicht vor:



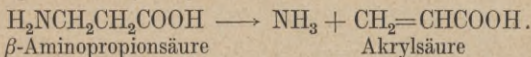
Die Dissoziationskonstante der Karboxylgruppe ist etwas höher als die der Aminogruppe, infolgedessen zeigen die Aminosäuren saure Reaktion. In Anbetracht des Massenwirkungsgesetzes ist es klar, daß sich durch Variation der Wasserstoffionenkonzentration (Säure- oder Alkalizusatz) ein Punkt erreichen läßt, bei dem die Menge der abdissoziierten Wasserstoffionen und Hydroxylionen gleich wird. Diese Situation wird „isoelektrischer Punkt“ genannt.

α -, β -, γ -Aminosäuren weisen einen charakteristischen Unterschied auf, der sein Analogon bei den α -, β - und γ -Oxysäuren hat.

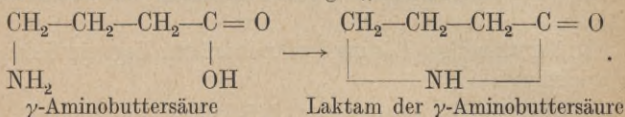
α -Aminosäuren sind zu einer der Laktidbildung entsprechenden Wasserabspaltung befähigt:



β -Aminosäuren spalten leicht Ammoniak ab und bilden dabei gleich den β -Oxysäuren Olefinkarbonsäuren

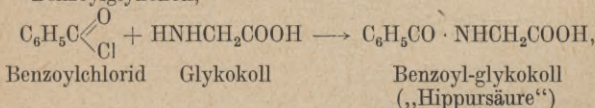


γ - und δ -Aminosäuren spalten intramolekular Wasser ab und bilden den Laktonen analoge „Laktame“



α -Aminoessigsäure, Glykokoll, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, wurde zuerst bei der Hydrolyse von Leim erhalten und besitzt süßen Geschmack, daher der Name (Glykokoll = Leimsüß).

Benzoylglykokoll,



kommt im Pferdeharn vor. Man nimmt an, daß die Bildung der Hippursäure im Organismus die Bedeutung einer Entgiftung von Benzoesäure hat.

Trimethylglykokoll führt den Namen „Betain“. Es kommt in der Runkelrübe vor (*Beta vulgaris*).

Im Betain, $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COOH}$, steht der Carboxylgruppe eine



aliphatisch quaternäre und damit stark basische Ammoniumgruppe gegenüber; diesem Umstand trägt die Formulierung der Verbindung als Zwitterion $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ Rechnung.

α -Aminopropionsäure, Alanin, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$. α -Aminoisobutylessigsäure, Leuzin, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$.

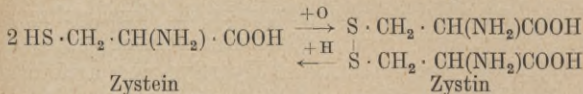
Leuzin und ein isomeres Isoleuzin, als Bestandteile von Eiweiß, sind die Stoffe, aus denen das bei der alkoholischen Gärung als Nebenprodukt anfallende Fuselöl (Amylalkoholgemisch) herkommt.

Asparagin, $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CONH}_2$, ist das Monoamid der Aminobernsteinsäure (Asparaginsäure). Es findet sich vor allem in Keimlingen von Lupinen und im Spargel in reicher Menge.

Glutamin, $\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$, ist das Monoamid der Aminoglutarsäure (Glutaminsäure).

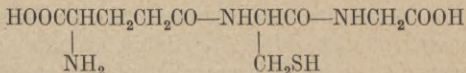
An zyklisch substituierten Aminosäuren treten bei der Spaltung von Eiweiß u. a. auf: Thyrosin (S. 170), Histidin (S. 205), Tryptophan (S. 205).

Zystin und Zystein sind zueinander durch Oxydation bzw. Reduktion reversibel ineinander überführbare schwefelhaltige Aminosäuren:



Die Hauptquelle des Schwefelgehaltes der Eiweißkörper ist neben Zystein das Methionin, $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$.

Eine andere, die Sulfhydrylgruppe enthaltende biologisch wichtige Verbindung, das Glutathion, ist durch peptidartige Verknüpfung (s. S. 126) von Glutaminsäure, Zystein und Glykokoll aufgebaut:



Glutathion wirkt als Aktivator proteolytischer Fermente beim intrazellulären Eiweißabbau.

Eiweißstoffe.

Die als Eiweißstoffe bezeichneten Naturprodukte bestehen aus Aminosäuren, die amidartig zu Ketten erheblicher Länge zusammengeknüpft sind. Bei der Untersuchung einer Reihe von definierten Eiweißstoffen hat sich ergeben, daß sie die exakt bestimmbaren Aminosäuren in einfachen, ganzzahligen Verhältnissen enthalten. Es ist anzunehmen, daß sich die einzelnen Aminosäuren in der Peptidkette in bestimmten Abständen periodisch wiederholen. Auch bezüglich der Molekülgröße der Eiweißstoffe scheint eine verhältnismäßig einfache Gesetzmäßigkeit zu gelten: das Molekulargewicht einer großen Anzahl bisher untersuchter Proteine beträgt rund 17500 oder ein ganzes Vielfaches dieser Zahl.

Chemisch einheitliches Eiweiß zu erhalten, stößt auf erhebliche Schwierigkeiten. Es gelingt zwar, manche Eiweißstoffe zur Kristallisation zu bringen, aber der kristallisierte Zustand allein bietet in diesem Fall noch keine sichere Gewähr für

chemische Einheitlichkeit. Die Eiweißkristalle besitzen nämlich die Fähigkeit, kolloide Beimengungen in ihr Gefüge aufnehmen zu können.

Eiweiß synthetisch darzustellen, ist bis jetzt nicht gelungen. Immerhin gleichen wenigstens die durch sukzessive Amid-Verknüpfung von Aminosäuremolekülen erhaltenen „Polypeptide“ den bei partieller Hydrolyse von natürlichem Eiweiß erhältlichen Peptonen sehr weitgehend.

Peptidartige Verknüpfung liegt auch in den „Superpolyamiden“ vor, Kunststoffen, die durch Verkettung von Dikarbonsäuren mit Diaminen erhältlich und zu seidenähnlichen Fasern verspinnbar sind.

Die Eiweißstoffe bilden — soweit sie überhaupt löslich sind — keine echten, sondern kolloidale Lösungen. Aus ihnen lassen sie sich durch Salze, wie Natriumchlorid oder Magnesiumsulfat, „aussalzen“, ohne dabei ihre chemischen oder physikalischen Eigenschaften merkbar zu verändern. Andere Fällungsmittel (Phosphorwolframsäure, Tannin) führen zur „Denaturierung“: das Eiweiß koaguliert oder bildet mit den Fällungsmitteln unlösliche Verbindungen.

Zum qualitativen Nachweis von Eiweißstoffen dienen folgende Reaktionen:

Biuretprobe: Alkalische Eiweißlösung gibt bei Zusatz einer sehr geringen Menge von Kupfersulfatlösung violette Färbung. Xanthoproteinreaktion: Behandlung mit starker Salpetersäure führt zu Gelbfärbung (infolge Nitrierung aromatischer Komponenten). Millonsche Reaktion: Beim Kochen von Eiweiß mit salpetrigsäurehaltiger Merkurinitratlösung tritt Rotfärbung und Fällung eines rotbraunen Niederschlags auf. Tryptophanprobe: Zugabe einer Spur Glyoxylsäure und konzentrierter Schwefelsäure ruft Blaufärbung hervor.

Die Spaltung von Eiweiß in seine Komponenten kann durch Hydrolyse mittels Salzsäure oder Schwefelsäure oder durch fermentativen Abbau erfolgen. Die wichtigsten proteolytischen Fermente lassen sich in zwei Gruppen ordnen:

Proteinasen, z. B. das Pepsin des Magens, wirken am besten in schwach saurer Lösung und bauen natives Eiweiß bis zur Peptidstufe ab.

Peptidasen, z. B. das Erepsin der Darmschleimhaut, entfalten ihre größte Wirksamkeit in alkalischem Medium und bauen Peptide, also Spaltstücke des nativen Eiweißes, zu Aminosäuren ab.

Die Einteilung der natürlichen Eiweißstoffe folgt bei der mangelnden Kenntnis der speziellen chemischen Konstitution mehr oder weniger äußerlichen Merkmalen. Man unterscheidet zwei Hauptgruppen: Proteine oder einfache Eiweißstoffe und Proteide oder zusammengesetzte Eiweißstoffe.

I. Proteine.

1. Als Albumine werden Eiweißarten zusammengefaßt, die in reinem Wasser löslich sind, neutral reagieren, durch Kochsalz oder Magnesiumsulfat nicht ausgesalzt werden. Die Substanzen enthalten kein Glykokoll; sie sind z. B. aus Blutserum, Eiklar erhältlich.

2. Globuline nennt man die in reinem Wasser und verdünnten Säuren unlöslichen, dagegen in verdünnten Alkalien und Neutralsalzlösungen löslichen Eiweißstoffe. Sie haben schwach sauren Charakter. Eiweißarten mit den bezeichneten Eigenschaften finden sich im Blutserum, im Blutplasma, im quergestreiften Muskel, in Pflanzensamen.

3. Skleroproteine werden die als Gerüststoffe dienenden Eiweißarten genannt. Die Gruppe ist durch die mechanische Festigkeit und die Unlöslichkeit in Wasser, Salzlösungen, Serum, Lymphe charakterisiert. Die Skleroproteide sind enzymatisch nicht spaltbar. Es zählt zu ihnen das Keratin der Epidermis, der Haare, Nägel, Hufe, Hörner und Federn. Auch Kollagen, die Leimsubstanz der Sehnen, Knorpel und Knochen wird zu den Skleroproteiden gerechnet. Reiner, farbloser Knochenleim heißt „Gelatine“.

4. Kleberproteine haben das Gemeinsame, daß sie in 50 bis 80^o/_oigem Alkohol löslich sind.

5. Fibroin, das Eiweiß des Gespinstfadens der Seidenspinner, weist eine ziemlich einheitliche Zusammensetzung aus Glykokoll Alanin, Thyrosin auf.

Ein besonders interessantes Protein läßt sich aus Tabakpflanzen soilieren, die von der „Mosaik-Krankheit“ befallen sind. Dieses Eiweiß, der submikroskopische Erreger (Virus) der genannten

Krankheit, ist kristallisierbar und besitzt ein Molekulargewicht von etwa 17 Millionen. Das entspricht etwa dem Dreifachen des bisher bekannten höchsten Eiweißmolekulargewichtes (Hämoglobin der Weinbergschnecke). Auf die gesunde Tabakpflanze gebracht, führt das Eiweiß zur Mosaikerkrankung der Pflanze, indem es diese veranlaßt, auf Kosten des eigenen Eiweiß nun das applizierte Protein zu bilden. So wirkt das Virusprotein wie ein Enzym, das seine eigene Bildung veranlaßt, einem Organismus vergleichbar, der sich vermehrt.

II. Proteide.

1. Phosphorproteide werden besonders phosphorreiche, sauer reagierende Eiweißstoffe genannt. Sie sind durch Hitze nicht koagulierbar. Zu dieser Klasse zählen die Nukleoproteide und das Kasein der Milch. Die Bezeichnung Nukleoproteide umfaßt die salzartigen Verbindungen zwischen Nukleinsäuren und Eiweißstoffen (s. S. 145). Die Nukleoproteide bilden den Hauptbestandteil der Zellkerne.

2. Glykoproteide sind Verbindungen von Eiweiß mit Kohlehydraten. Sie besitzen saure Eigenschaften. Zu dieser Gruppe zählen die Muzine (Schleimstoffe) aus Speichel und die Mukoide (aus Knorpel) sowie das Ovalbumin, der Hauptbestandteil des Eiereiweißes.

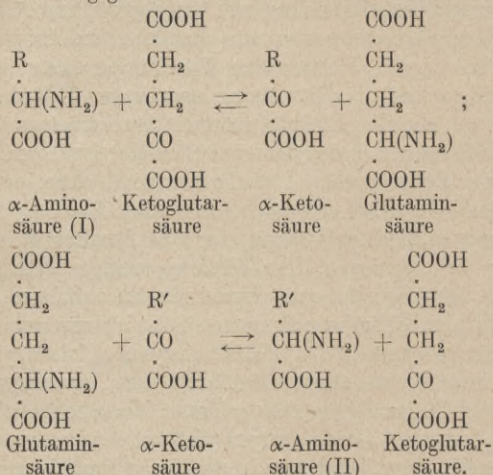
3. Chromoproteide. Zu dieser Gruppe gehört das Globin des Blutfarbstoffs Hämoglobin.

Eiweißstoffwechsel.

Zum Aufbau von Eiweiß aus einfachen anorganischen Bestandteilen sind nur die Pflanzen befähigt. In welcher Weise dieser Aufbau erfolgt, ist noch ganz ungeklärt. Die Pflanze vermag Eiweiß auch zu speichern und bedient sich seiner vor allem in der Keimungsperiode als Reservestoff in den Samen, Wurzelstöcken, Zwiebeln. Der tierische Organismus ist auf die Zufuhr von Eiweiß angewiesen, weil er zu einer Synthese — wenigstens in größerem Maßstab — nicht befähigt ist. Resorbiert werden bei der Verdauung die Proteine nicht als solche, sondern erst nach ihrer Zerlegung in Aminosäuren. Den Aufbau seines Körpereiweißes aus den Aminosäuren besorgt also der tierische Organismus selbst.

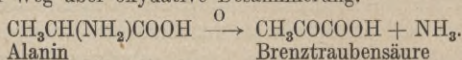
Gewisse Aminosäuren, z. B. Glykokoll, vermag der Organismus durch Umwandlung aus anderen Aminosäuren zu bilden; sie sind also in der Nahrung entbehrlich. Wahrscheinlich erfolgt diese „Umaminierung“ in der Weise, daß die Aminogruppe der abzu-

bauenden Aminosäure (I) von Ketoglutarsäure übernommen und von hier auf die der aufzubauenden Aminosäure (II) entsprechende Ketosäure weitergegeben wird:



Als nicht im Organismus synthetisierbar und lebensnotwendig haben sich die folgenden Aminosäuren erwiesen: Lysin (α, ϵ -Diaminokapronsäure), Histidin, Arginin, Tryptophan, Valin (α -Aminoisovaleriansäure), Phenylalanin, Leuzin, Isoleuzin, Methionin, Threonin (α -Amino- β -oxy-buttersäure).

Der oxydative Abbau der Aminosäuren erfolgt wahrscheinlich auf dem Weg über oxydative Desaminierung.



Als Stickstoffwechsel-Endprodukt tritt beim Säugetier Harnstoff auf, der vermutlich unter Fermentwirkung aus Kohlendioxyd und Ammoniak entsteht. Bei Vögeln, Reptilien und vielen Wirbellosen ist Harnsäure das Endprodukt.

Enzyme (Fermente).

Die meisten organischen Substanzen, mit deren Umsetzungen und Abbau der Ablauf der Lebensvorgänge verknüpft ist,

so die energetisch wichtigsten dieser Stoffe, die Eiweißkörper, Fette, Kohlehydrate, sind an sich recht beständig und im Reagensglas im allgemeinen nur unter verhältnismäßig heftigen Versuchsbedingungen zur Reaktion zu bringen. Die Ursache der rasch ablaufenden Wandlungen dieser Stoffe im Organismus ist die Mitwirkung organischer Hilfsstoffe, der Enzyme, die als „Biokatalysatoren“ bezeichnet werden können, weil sie, gleich den anorganischen Katalysatoren, in sehr geringer Menge großen Umsatz bewirken, ohne im Verlauf der Reaktion selbst verbraucht zu werden. Die Enzyme kommen nur in belebter Materie vor; eine Synthese *in vitro* ist bisher nicht gelungen. Ihre Wirkung vermögen die Enzyme jedoch auch losgelöst vom Organismus zu entfalten.

Für eine Reihe von Enzymen hat sich ein gemeinsames Bauprinzip ergeben. Das Gesamtzym, „Holozym“, besteht aus 2 Teilen, einem Eiweißstoff, dem „Apozym“, und dem verhältnismäßig einfach gebauten eigentlichen Wirkstoff, dem „Coenzym“. Das Coenzym tritt mit dem zu verwandelnden Stoff, dem „Substrat“, in chemische Reaktion, indem es z. B. von ihm Wasserstoff übernimmt, der dann, unter Herstellung des Ausgangszustandes des Coenzym, an irgendeine andere Substanz weitergegeben wird. Seine Wirkung vermag das Coenzym indessen nur in Gegenwart der eiweißartigen Trägersubstanz, des Apoenzym, zu entfalten. Dieses bindet das Coenzym und zugleich das Substrat (den zu verwandelnden Stoff) und ermöglicht vermutlich den Reaktionsablauf durch diese ihre gegenseitige Annäherung von Coenzym und Substrat. Die Apoenzyme sind substratspezifisch. Ein und dasselbe Coenzym kann mit verschiedenen Apoenzymen zusammentreten, Holoenzyme bildend, welche im einen Fall mit diesem, im andern mit jenem Substrat reagieren können.

Man pflegt die Enzyme im Oberbegriff nach ihrer Wirkungsweise und im Unterbegriff nach den Substraten einzuteilen, die sie anzugreifen vermögen.

Hydrolasen (= hydrolysierende Enzyme).

Esterasen, Ester spaltende Fermente. Die Lipase hat die Funktion, Fett zu spalten. Phosphatasen verseifen die in der Natur vorkommenden Phosphorsäureester (Kohlehydratphosphorsäuren, Glycerinphosphorsäuren).

Karbohydrasen werden die Kohlehydrat spaltenden Fermente genannt. Die Spezifität dieser Enzyme ist außerordentlich scharf: Maltase, eine Komponente der Diastase, spaltet lediglich das α -glukosidische Substrat Maltose. Saccharase spaltet Rohrzucker in Glukose und Fruktose. Amylase verwandelt Stärke in Maltose; Laktase Milchzucker in Glukose und Galaktose; Zellulase Zellulose in Zellobiose.

Amidasen heißen die amidspaltenden Enzyme. Unter ihnen sind vor allem die Proteasen (siehe S. 127) von Wichtigkeit. Ferner seien genannt Urease, ein Harnstoff spaltendes, und Hippurikase, ein Hippursäure spaltendes Ferment.

Hydrokinasen (= wasserstoffverschiebende Enzyme).

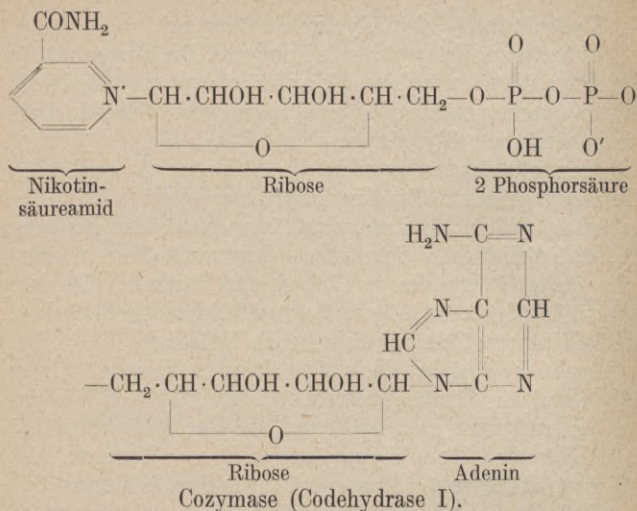
Dehydrasen verschieben Wasserstoff auf organische Akzeptoren, Oxydasen auf Sauerstoff.

Karboxylase, das Kohlendioxydabspaltende Enzym, spaltet aus α -Ketosauren die Karboxylgruppe ab und wandelt sie in die nächstniedrigen Aldehyde um.

Peroxydase und **Katalase** spalten Wasserstoffsperoxyd.

Die reversible Spaltbarkeit in Apoenzym und Coenzym (s. oben) ist für die bisher bekannten Hydrokinasen sowie für die Karboxylase erwiesen. Für mehrere dieser Holoenzyme ist die Konstitutionsaufklärung des Coenzymanteils, für eines auch bereits die Synthese seiner Wirkgruppe (der Laktoflavinphosphorsäure) gelungen.

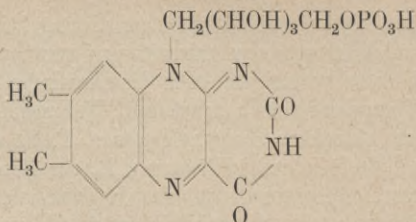
Das wasserstoffübertragende Coenzym der Gärung, die Cozymase oder Codehydrase I ist aus 1 Mol. Nikotinsäureamid + 1 Mol. Adenin + 2 Mol. Ribose + 2 Mol. Phosphorsäure zusammengesetzt.



Die Cozymase katalysiert, mit ihren Apodehydrasen vereint, die Dehydrierung von Alkohol, Milchsäure, Äpfelsäure, Triose- und Glycerinphosphorsäuren, β -Oxybuttersäure, Glutaminsäure, Glukose. Ihre Rolle bei der Gärung und Atmung ist auf S. 117 erörtert.

Die Codehydrase II katalysiert die Dehydrierung von Glukose und ihrem Monophosphorsäureester sowie von Isotritronensäure. Sie unterscheidet sich von Codehydrase I nur durch den Mehrgehalt von 1 Mol. Phosphorsäure. Wahrscheinlich stehen die beiden Codehydrasen unter natürlichen Verhältnissen im Gleichgewicht untereinander. Der Wirkungsmechanismus beider Coenzyme beruht darauf, daß der Pyridinring des Nikotinsäureamids reversibel 2H-Atome aufnimmt.

Laktoflavinphosphorsäure, das Coenzym des „gelben Atmungsfermentes“ ist aus Laktoflavin (= Vitamin B₂), d. i. 6,7-Dimethylisalloxazin, sowie Ribit und Phosphorsäure zusammengesetzt und besitzt folgende Konstitution:

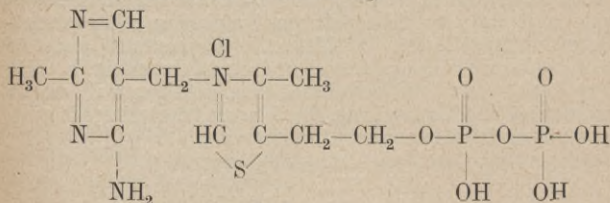


Laktoflavinphosphorsäure.

Dieses Coenzym hat die Funktion, die reduzierte Form (die Dihydroderivate) der Codehydrasen I und II zur oxydierten Form zu dehydrieren (s. S. 132), wobei die Verbindung durch Aufnahme der 2 H-Atome in den Isoalloxazinring zur Leukoverbindung wird. Ähnliche Enzyme, in denen die Laktoflavinphosphorsäure mit Adenylsäure verbunden ist, vermitteln je nach der Art des Trägerproteins eine große Zahl verschiedenartiger Dehydrierungsreaktionen.

Das Fermenthäm in Warburgs und die Cytochrome a, b, c sind Häminderivate. Ihr Wirkungsmechanismus beruht auf dem reversiblen Übergang des enthaltenen Eisens aus dem dreiwertigen in den zweiwertigen Zustand $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$. Auch in Katalase und Peroxydase wurde eine Hämingruppe nachgewiesen. In anderen Oxydationsenzymen sind andere Metalle als wirksame Gruppe erkannt worden, z. B. Kupfer und Mangan, die durch den Wechsel $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ bzw. $\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$ wirken.

Das Coenzym der Karboxylase ist ein Pyrophosphorsäureester des Aneurins (Vitamin B₁).



Cokarboxylase.

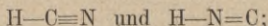
Bei den Hydrolasen ist es bisher nicht gelungen, Träger-eiweiß und Wirkgruppe voneinander zu trennen und wieder miteinander zu vereinigen. Auch die chemische Konstitution der Wirkgruppen ist noch unbekannt. Wahrscheinlich handelt es sich um aktivierte Hydroxylgruppen. Es ist anzunehmen, daß die hydrolysierende Wirkung z. B. der Esterasen gleich der wasserstoffübertragenden der Hydrokinasen auf einer „Hauptvalenzkatalyse“ beruht, indem die Esterase vermittelt einer Hydroxylgruppe die Säurekomponente von ihrem Ester-substrat übernimmt und dann auf einen anderen Alkohol, eine Hexose oder Wasser überträgt.

Zyanverbindungen.

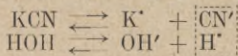
Zyanwasserstoff. Blausäure, HCN, kann als Nitril der Ameisensäure aufgefaßt werden. Die wesentlichen Eigenschaften des Zyanwasserstoffs sind indessen weniger durch den Nitrilcharakter als durch die Säurenatur bestimmt, eine Eigenschaft, die allen übrigen Nitrilen abgeht und die daher eine gesonderte Besprechung der Verbindung außerhalb der homologen Reihe der Nitrile (s. S. 78) rechtfertigt.

In der Natur kommt Blausäure in Form von Glukosiden als Reservestoff in Samen ziemlich häufig vor (z. B. als Amygdalin in bitteren Mandeln).

Die Blausäure ist befähigt, in zwei tautomeren Formen zu reagieren,

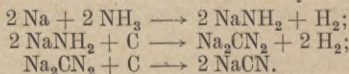


die zweite Form stellt den Prototyp der Isonitrile (S. 79) dar. In freier Form dürfte ganz vorwiegend oder ausschließlich die Nitrilform vorliegen. Die Darstellung geschieht durch Erwärmen von Kaliumferrozyanid $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ mit verdünnter Schwefelsäure oder auch durch einfaches Behandeln von Zyankalium mit verdünnter Säure und fraktionierte Destillation. Zyanwasserstoff siedet bei $26,5^\circ$, besitzt auffallenden Geruch und ist äußerst giftig; in wässriger Lösung spaltet die Verbindung Wasserstoffionen ab, die Dissoziation ist jedoch sehr gering. Die Salze sind demzufolge in wässriger Lösung teilweise hydrolytisch gespalten,



riechen nach Blausäure und reagieren alkalisch. Das Zyanion zeigt eine besondere Vorliebe zur Bildung von Komplexionen.

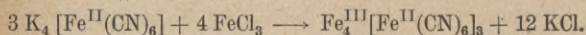
Natriumzyanid, NaCN, wird technisch auf folgendem Weg hergestellt: Metallisches Natrium wird mit Ammoniak bei 300° zu Natriumamid umgesetzt; dieses geht beim Erhitzen mit Holzkohle in Natriumzyanamid und weiter in Natriumzyanid über:



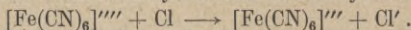
Natriumzyanid wird in großem Maßstab zur Gewinnung von Silber und Gold aus den Erzen gebraucht. Es handelt sich bei der „Zyanidlaugerei“ um die Bildung löslicher Komplexsalze wie Na[Au(CN)₂] und Na[Ag(CN)₂].

Kaliumferrozyanid, K₄[Fe(CN)₆], wird aus dem im Steinkohlengas enthaltenen Zyanwasserstoff dargestellt. Dieser wird — gemeinsam mit Schwefelverbindungen — von der „Leuchtgasreinigungsmasse“, einem Gemisch von hydratischem Eisenoxyd und Ätzkalk, absorbiert. Beim Kochen der Masse mit Kalkmilch wird Ca₂[Fe(CN)₆] und durch Umsetzen mit Kaliumkarbonatlösung Kaliumferrozyanid erhalten. Für die Verbindung ist auch noch der alte Name „gelbes Blutlaugensalz“ im Gebrauch; er erinnert an die Darstellung aus Blut. (Blut und andere Schlachthausabfälle wurden mit Kaliumkarbonat und Eisen bei Luftabschluß geglüht.)

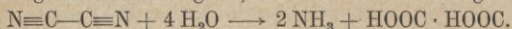
Das dem Kaliumferrozyanid entsprechende Ferri-ferrozyanid ist das bekannte „Berlinerblau“.



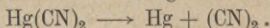
Oxydation überführt Ferrozyankalium in Ferrizyankalium, z. B.



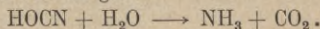
Dizyan, N≡C·C≡N, ist das Dinitril der Oxalsäure; seine Verseifung vollzieht sich glatt, z. B. in Salzsäurelösung:



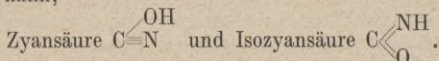
Dizyan ist ein Gas von stechendem Geruch. Zur Darstellung bedient man sich der thermischen Zersetzung von Merkurizyanid



Zyansäure, HOCN, eine zur unterchlorigen Säure in Parallele zu stellende Verbindung, kann formal auch als Nitril der Kohlensäure betrachtet werden. In wässriger Lösung wird die freie Säure nämlich spontan verseift gemäß

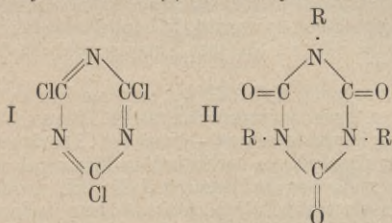


Es scheint, daß die freie Zyansäure in zwei tautomeren Formen reagieren kann,

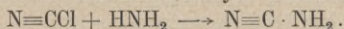


Chlorzyan, ClCN , ist das Chlorid der normalen Zyansäure. Die Ester dagegen leiten sich ausschließlich von der Iso-Form ab, „normale“ Ester sind nicht bekannt.

Chlorzyan und Isozyansäureester polymerisieren sich leicht zu sogenanntem Zyanurchlorid (I) bzw. Isozyanursäureester (II).

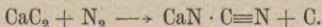


Zyanamid läßt sich als Amid der normalen Zyansäure kennzeichnen; es entsteht u. a. aus Chlorzyan und Ammoniak.

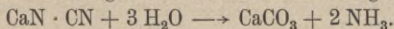


Die Wasserstoffatome im Zyanamid können durch Metall vertreten sein.

Kalziumzyanamid, $\text{N} \equiv \text{C} \cdot \text{N} = \text{Ca}$ („Kalkstickstoff“), wird durch Glühen von Kalziumkarbid im Stickstoffstrom dargestellt:



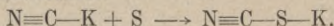
Die Wirkung des Kalkstickstoffs als Düngemittel beruht auf der im Ackerboden langsam ablaufenden Zersetzung



Knallsäure, $\text{C} = \text{NOH}$, ein Isomeres von Zyan- und Isozyansäure ist das Oxim des Kohlenoxyds CO . Die Salze, Fulminate genannt, entstehen aus Salpetersäure, Alkohol und dem betreffenden Metall, z. B. Silber oder Quecksilber, bei bestimmten Reaktionsbedingungen. Knallquecksilber dient in der Sprengstofftechnik als Initialzündler.

Thiozyansäure, Rhodanwasserstoffsäure HSCN , steht zur Zyansäure in gewissem Sinn in der gleichen Beziehung wie Thiochwefelsäure zur Schwefelsäure: es ist ein Hydroxylsauerstoffatom

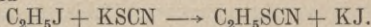
durch Schwefel ersetzt. Rhodankalium entsteht beim Kochen von Zyankalium mit Schwefel



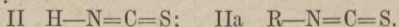
Von der Thiozyansäure sind zwei Reihen Ester bekannt. Die einen (Ia) leiten sich von der normalen Thiozyansäure ab (I)



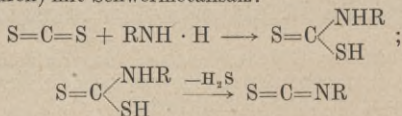
Sie werden erhalten bei der Einwirkung von Alkyljodid auf Alkalirhodanid



Isouthiozyansäureester (IIa) leiten sich von einer Isouthiozyansäure (II) ab:



Sie entstehen bei der Einwirkung primärer Amine auf Schwefelkohlenstoff und Erhitzen der gebildeten Verbindungen (Alkyldithio-karbaminsäuren) mit Schwermetallsalz:



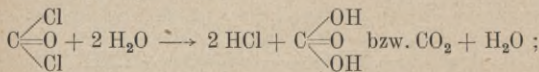
Die Isouthiozyansäureester führen nach dem Vorkommen eines solchen Esters im Senfsamen den Namen „Senföle“.

Kohlensäurederivate.

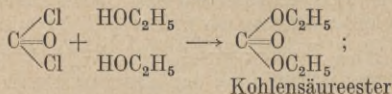
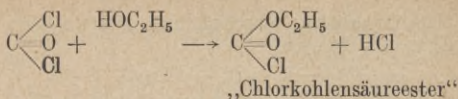
Phosgen, $\text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{O} \\ \text{Cl} \end{array}$, das Dichlorid der Kohlensäure, läßt sich durch

Belichten eines Gemisches von Kohlenoxyd und Chlor darstellen (daher: „Phosgen“). Technisch wird Phosgen durch Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor bei hoher Temperatur unter Benutzung von Tierkohle als Katalysator gewonnen.

Phosgen ist ein Gas, sehr giftig, und besitzt Erstickungswirkung. Die Auffassung der Verbindung als Chlorid der Kohlensäure wird u. a. folgenden Reaktionen gerecht: In wässriger Lösung findet allmählich Hydrolyse statt,



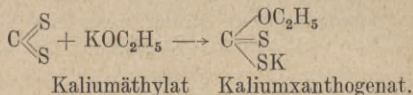
bei Einwirkung von Alkohol oder Alkoholat werden Ester erhalten,



bei der Einwirkung von Ammoniak wird Kohlensäureamid gebildet (Harnstoff, s. unten).

Schwefelkohlenstoff, $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S} \end{array}$, wird durch Vereinigung der Elemente bei hoher Temperatur dargestellt: eine spezifisch schwere, leicht flüchtige, brennbare Flüssigkeit. Die Dämpfe besitzen Giftwirkung. Technische Verwendung findet die Verbindung in der Kunstseidenindustrie (s. S. 114) und als Extraktionsmittel für Fette und Öle.

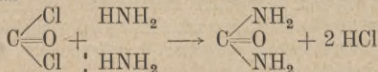
Ein Derivat der Dithiokohlensäure, das Kaliumsalz der sogenannten Xanthogensäure, entsteht bei der Einwirkung von Kaliumalkoholat auf Schwefelkohlenstoff



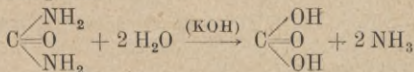
Xanthogensäure ist zu definieren als O-Ester der Dithiokohlensäure. Die freie Xanthogensäure ist unbeständig. Xanthogenate reduzieren Kupri-ion zu Kupro-ion; dabei entsteht ein gelber Niederschlag von Kuproxanthogenat (Name: Xanthogen = gelberzeugend).

Harnstoff, $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{O} \\ \diagup \text{NH}_2 \end{array}$, ist das Diamid der Kohlensäure, wie die

Bildung gemäß



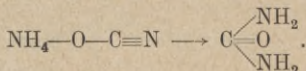
und der Zerfall gemäß



beweist.

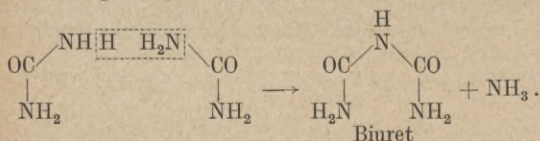
Im Stoffwechsel des Säugetierorganismus stellt Harnstoff das Endprodukt des Eiweißabbaus dar.

Die Entdeckung der Tatsache, daß die Bildung von Harnstoff nicht ein Reservat des lebenden Organismus ist, sondern auch in vitro erfolgen kann (Wöhler, 1828), ist von entscheidender Bedeutung für die Entfaltung der organischen Chemie gewesen. Die historische Harnstoffsynthese beruht auf der Umwandlung von zynsaurem Ammonium beim Erhitzen:

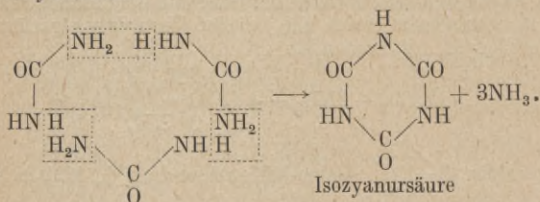


Die technische Darstellung geschieht durch Vereinigung von Kohlendioxyd und Ammoniak unter Druck bei etwa 130°. Harnstoff ist ein ausgezeichnetes Düngemittel.

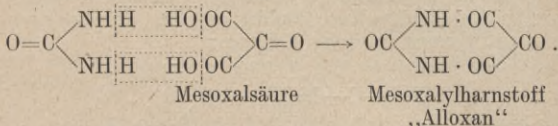
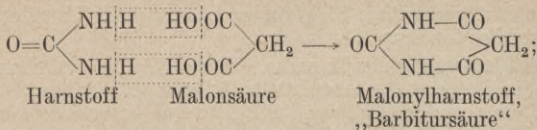
Beim trockenen Erhitzen von Harnstoff findet intermolekular Ammoniakabspaltung statt, wobei zunächst Biuret entsteht:



In alkalischer Lösung gibt Biuret mit Kupfersulfat eine violettrote Färbung („Biuretreaktion“, analytischer Nachweis von Harnstoff). Ammoniakabspaltung bei höherer Temperatur führt zur Bildung von Isozyanursäure:

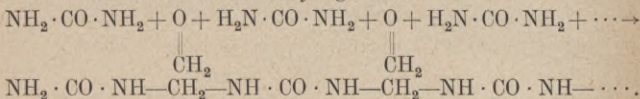


Harnstoff ist befähigt, mit Säuren Anhydroverbindungen zu bilden, die sogenannten „Ureide“. Von besonderem Interesse sind unter den Ureiden zyklische Kondensationsprodukte des Harnstoffs mit zweibasischen Säuren, deren Typ aus den folgenden Reaktionsgleichungen ersichtlich ist.

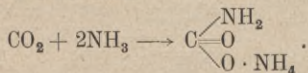


Werden zur Kondensation an Stelle von Malonsäure alkylierte Malonsäuren (s. S. 92) angewendet, so kommt man zu „Alkylbarbitursäuren“; einige von diesen sind häufig gebrauchte Schlafmittel: Veronal ist Diäthylbarbitursäure; Luminal ist Phenyläthylbarbitursäure; Phanodorm ist Zyklohexenyl-äthylbarbitursäure.

Als Kunststoffe wichtige Harze werden durch Kondensation von Harnstoff mit Formaldehyd gewonnen:

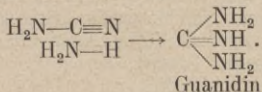


Die Karbaminsäure, $\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$, das Monoamid der Kohlensäure, ist nur in Form der Salze, der Ester und des Chlorids bekannt. Das Ammoniumsalz bildet sich bei der Vereinigung gasförmigen Kohlendioxyds mit Ammoniak

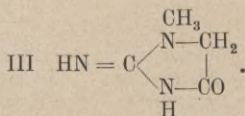
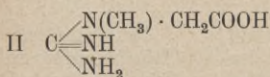
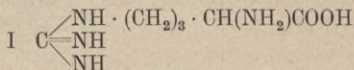


Guanidin, $\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$, Imino-kohlensäure-diamid, läßt sich aus

Zyanamid und Ammoniak herstellen



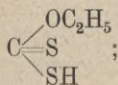
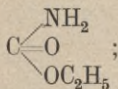
Einige Guanidinderivate kommen in der Natur vor, so das Arginin (I) als häufiger Eiweißbestandteil, das Kreatin (II) im Muskelgewebe und das Kreatinin (III), ein inneres Salz des Kreatins, als Stoffwechselprodukt im Harn.

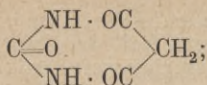
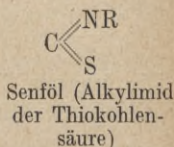
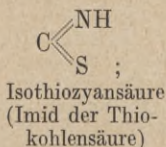
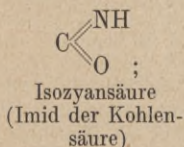
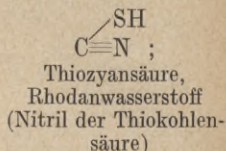
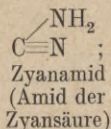
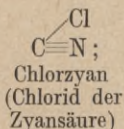


Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der wichtigsten Derivate der Kohlensäure:

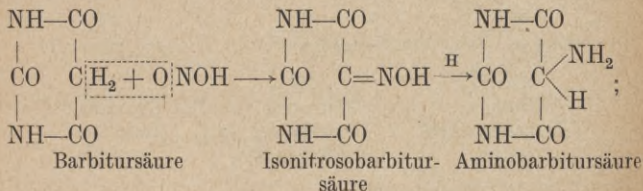


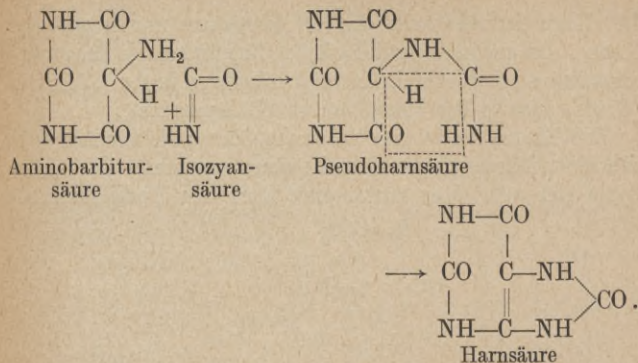
Kohlensäure

Kohlensäure-
anhydridTrithiokohlen-
säureSchwefelkohlen-
stoffXanthogensäure
(O-Ester der
Dithiokohlensäure)Phosgen
(Dichlorid d.
Kohlensäure)Karbaminsäure
(Monoamid d.
Kohlensäure)Urethan
(Karbaminsäure-
ester)Harnstoff
(Diamid der
Kohlensäure)Guanidin
(Imid des
Harnstoffs)

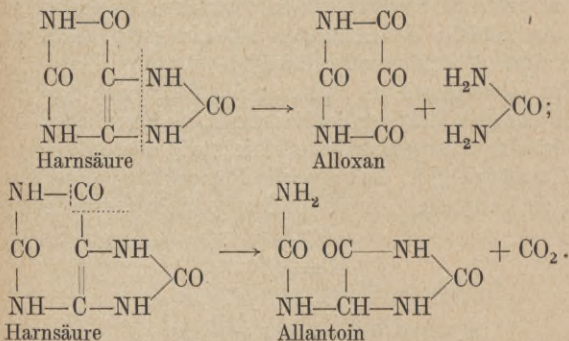
Barbitursäure
(Diureid)Zyansäure
(Nitril der Kohlen-
säure)**Purinderivate. (Harnsäuregruppe).**

Harnsäure. Barbitursäure (S. 140) läßt sich auf Grund der reaktiven Methylengruppe (S. 89) mit salpetriger Säure zu einer Isonitrosoverbindung kondensieren; Reduktion dieses Produktes liefert Aminobarbitursäure; Aminobarbitursäure geht durch Addition von Isozyansäure in „Pseudoharnsäure“ über, und diese Verbindung schließlich spaltet bei geeigneten Versuchsbedingungen unter Ringschluß Wasser ab und liefert Harnsäure:





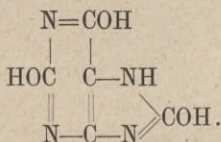
Ebenso wie die wiedergegebene Synthese gewährt auch die oxydative Spaltung Einblick in die Konstitution der Harnsäure: es lassen sich je nach den Versuchsbedingungen Alloxan und Harnstoff oder Allantoin und Kohlendioxyd als Bruchstücke fassen:



Harnsäure ist das Endprodukt des Eiweißstoffwechsels bei den Tierklassen der Vögel und Reptilien. In der Natur finden sich Ablagerungen von Vogelexkrementen, etwa 90% Harnsäure enthaltend, stellenweise in ungeheuren Mengen (Guano).

Der Harn der Säugetiere enthält Harnsäure nur in geringer Menge. Bei gewissen pathologischen Zuständen des Säugetierorganismus scheidet sich Harnsäure dagegen in den Gelenken (Gicht) oder in der Harnblase ab (Blasensteine).

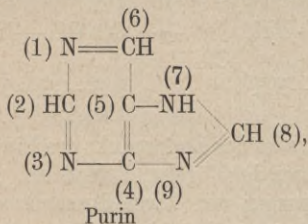
Die Harnsäure ist eine schwache Säure; sie vermag zwei Wasserstoffatome gegen Metall auszutauschen. Die Salze leiten sich von einer tautomeren Form der Verbindung ab



Das Lithiumsalz ist durch besonders große Löslichkeit ausgezeichnet, was man bei Gicht therapeutisch in der Weise zu nutzen sucht, daß man dem Organismus in irgendeiner Form Lithium zuführt.

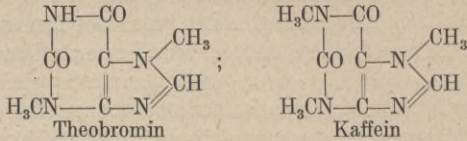
Zum analytischen Nachweis der Harnsäure dampft man das zu prüfende Produkt mit Salpetersäure ein und versetzt mit Ammoniak: das Auftreten intensiv roter Farbe zeigt Harnsäure an („Murexidreaktion“).

Im Tierreich wie im Pflanzenreich findet sich eine große Anzahl höchst wichtiger Verbindungen, die das gleiche eigentümliche bityklische Kohlenstoff-Stickstoffgerüst aufweisen wie die Harnsäure. Für die rationelle Nomenklatur dieser Stoffe wird die Verbindung Purin als Bezugsobjekt zugrunde gelegt

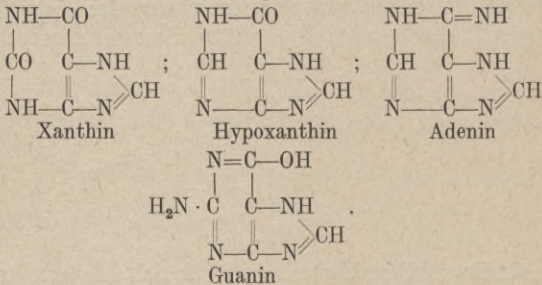


wobei die Ringglieder wie vorstehend numeriert werden.

Theobromin und Kaffein finden sich in Tee, Kaffee, Kakao und anderen Produkten pflanzlichen Ursprungs.



Xanthin, Hypoxanthin, Adenin und Guanin sind als Spaltprodukte der Nucleinsäuren aufgefunden worden.



Die genannten Purinbasen sind glukosidisch mit Zucker zu „Nucleosiden“, diese weiterhin esterartig mit Phosphorsäure zu „Nucleotiden“ verknüpft. Z. B.:

Adenin; Adenin + Ribose; Adenin + Ribose + Phosphorsäure
 „Adenosin“ „Adenosinphosphorsäure“ oder „Adenylsäure“

Purinbase Nucleosid Nucleotid

„Nucleinsäuren“ sind Polynucleotide. Die an Eiweiß gebundenen Nucleinsäuren werden als „Nucleoproteide“ bezeichnet; sie sind Hauptbestandteil der Zellkerne im Tier- und Pflanzenreich.

Aromatische Verbindungen.

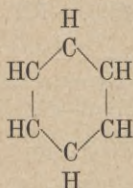
Die Konstitution des Benzols.

Grundsubstanz der sog. aromatischen Verbindungen ist das Benzol.

Die Bruttoformel des Benzols ist C_6H_6 ; die Kohlenstoffatome sind in der Form eines sechsgliedrigen Ringes angeordnet.

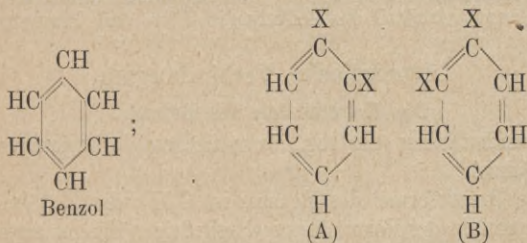
net, wie sich aus der Tatsache ergibt, daß das Benzol bei der Hydrierung in Zyklohexan übergeht; auf Grund der Zahl der zu beobachtenden isomeren Derivate steht fest, daß jedes der vorhandenen Kohlenstoffatome ein Wasserstoffatom trägt, und daß die sechs C, H-Gruppen untereinander gleichwertig sind: es gibt nämlich keine Isomerie bei mono-substituiertem Benzol, dagegen existieren bei disubstituierten Benzolen jeweils drei Isomere.

Diesen Tatsachen wird die Anordnung der sechs C, H-Gruppen in der Form eines regulären Sechseckes gerecht:



Es bleibt die Frage, in welcher Weise sich die vierte Valenz des Kohlenstoffes betätigt.

Unter den vielen Vorstellungen, die für die Struktur des Benzols entwickelt wurden, ist die ursprüngliche, von Kekulé stammende, die einzige, die mit dem von der Chemie des Methans her überkommenen Prinzip normal viervalenter Kohlenstoffatome auskommt; sie sieht im Benzolmolekül drei alternierende Doppelbindungen vor:



Dieses Formelbild ist jedoch ohne besondere Annahmen nicht zu halten. Erstens läßt es zwei verschiedene Ortho-disubstitutionsprodukte (A und B) erwarten; im Gegensatz zu dieser Forderung konnten solche Isomere niemals isoliert werden. Zweitens erscheint das Benzolmolekül nach dem Formelbild durch den Besitz dreier Doppelbindungen stark ungesättigt, was dem zu beobachtenden chemischen Verhalten entschieden widerspricht. Eine plausible Erklärung für das Fehlen von Isomeriefällen im Sinne der Formeln A und B gibt die Annahme, daß die eine dieser Formen jeweils energetisch begünstigt ist und sich deshalb die andere Form des Disubstitutionsproduktes, falls sie primär je entsteht, spontan durch Verlagerung der drei Doppelbindungen im Ring in die begünstigte Form umwandelt.

Für das trotz dreier Doppelbindungen in der Benzolformel relativ recht gesättigte Verhalten des Benzols hat J. Thiele eine sinnreiche Interpretation gegeben. Wie Thiele fand und seitdem in vielen Fällen bestätigt worden ist, pflegen an Systemen konjugierter Doppelbindungen, d. h. solchen, bei denen zwei Doppelbindungen durch eine einfache Bindung getrennt sind, Additionen in 1,4-Stellung, also nur an den Enden des Systems, zu erfolgen (s. S. 28):



Beim Benzol sind die drei Doppelbindungen so angeordnet, daß sie alle paarweise zueinander konjugiert sind, daß also kein Ende des Systems, somit auch keine begünstigte Angriffsstelle für Additionen vorhanden ist.

Im Sinne der elektronenmäßigen Deutung der homöopolaren Valenzen kann Thieles Theorie der Benzolstruktur etwa folgende Ausdrucksform finden: Während bei einfachen Bindungen zwei Elektronen, bei Doppelbindungen vier

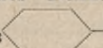
Elektronen betätigt werden, sind die sechs Kohlenstoffatome des Benzolringes paarweise durch je drei Elektronen verknüpft, ein Zustand, der dem Gebilde besonders große Stabilität verleiht.

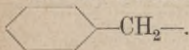
Die sechs Valenzen, die in ihrem — wie immer gearteten — gegenseitigen Ausgleich die Geschlossenheit des Benzol-systems gegen chemische Einflüsse bewirken, können durch geeignete Versuchsbedingungen immerhin zu Additionsreaktionen veranlaßt werden. Tritt durch Addition von nur zwei oder vier Addenden partielle Absättigung ein, dann ist die Geschlossenheit des Systems vernichtet und die restlichen Valenzen zeigen den Charakter gewöhnlicher Doppelbindungen mit ungesättigtem Verhalten.

Das heute gewöhnlich benutzte Formelbild des Benzols ist ein einfaches Sechseck, dessen Ecken die sechs C, H-Gruppen bedeuten; die Frage nach dem Verbleib der vierten Valenz läßt diese Formulierung offen.

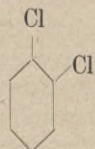


Nomenklatur der Benzolderivate.

Das dem Methyl der aliphatischen Reihe entsprechende einwertige Radikal C_6H_5 wird Phenyl, das zweiwertige Radikal C_6H_4 Phenylen genannt. Die einwertigen Radikale alkylierter aromatischer Kohlenwasserstoffe werden gattungsmäßig als „Aryle“ bezeichnet, wenn die Funktionsstelle des Radikals ein Kohlenstoffatom des Benzolringes, des sogenannten „Kerns“, ist, z. B. CH_3  —, dagegen als „Aralkyle“, wenn die Funktionsstelle in der „Seitenkette“ liegt, z. B.

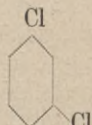


Zur Kennzeichnung der relativen Stellung mehrerer Substituenten am Kern werden die Kohlenstoffatome des Ringes im Sinne des Uhrzeigers fortlaufend numeriert; beim Vorliegen von zwei Substituenten charakterisiert man die Verbindungen auch als Ortho-, Meta-, Para-Substitutionsprodukte:



o-Dichlor-
benzol

(1,2-Dichlorbenzol)



m-Dichlor-
benzol

(1,3-Dichlorbenzol)



p-Dichlorbenzol

(1,4-Dichlorbenzol)

Merkmale der aromatischen Verbindungen.

Es ist der eigenartige Bindungszustand des Kohlenstoffs, der dem chemischen Verhalten des Benzols und seiner Derivate das Gepräge gibt, durch das sie sich von den vergleichbaren Paraffin- oder Olefin-Derivaten abheben. Einige wesentliche Merkmale der aromatischen Verbindungen sind folgende:

1. Die überwiegende Mehrzahl der Reaktionen des Benzols besteht in Substitution der Wasserstoffatome.

2. Der Benzolring ist gegen Oxydationsmittel wesentlich beständiger als eine ungesättigte offene Kohlenstoffkette; Permanganatlösung wird z. B. nicht entfärbt. Auf alkylierte Benzole wirken kräftige Oxydationsmittel in der Weise ein, daß die aliphatische Seitenkette aboxydiert wird bis auf das letzte Kohlenstoffatom nächst dem Ring, das zur Carboxylgruppe oxydiert wird. Der Kern bleibt unverändert.

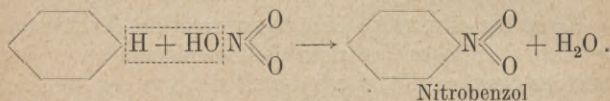
3. Halogen wird bei Abwesenheit besonderer Katalysatoren sehr langsam addiert; in dieser Hinsicht unterscheidet sich das Benzol sowohl von den Paraffinen (dort Substitution,

hier Addition) als von den Olefinen (dort glatter Verlauf, hier außerordentliche Langsamkeit des Vorgangs).

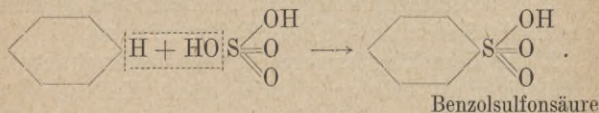
4. Am Kern gebundenes Halogen ist im allgemeinen sehr reaktionsträge. Das Verhalten erinnert an Halogen, das an doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen haftet ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$, Vinylchlorid).

5. Die Arylradikale besitzen „elektronegativen“ Charakter, d. h. sie verstärken den Aziditätsgrad bzw. vermindern die Basizität von Verbindungen, in denen sie als Substituenten fungieren: so besitzt Phenol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ ausgesprochen sauren Charakter (unsubstituierte Vergleichsverbindung wäre $\text{H} \cdot \text{OH}$); Phenyllessigsäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ ist eine stärkere Säure als Essigsäure $\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, Phenylamin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ eine schwächere Base als Ammoniak $\text{H} \cdot \text{NH}_2$.

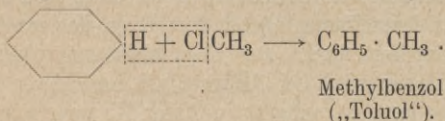
6. Einwirkung konzentrierter Salpetersäure führt zu Nitroverbindungen:



Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure führt in analoger Reaktion zu Sulfonsäuren:

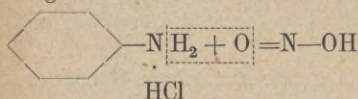


7. Alkylhalogenid wirkt auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid alkylierend:

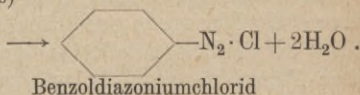


8. Bei der Reaktion der Salze primärer aromatischer Amine

mit salpetriger Säure lassen sich „Diazoniumsalze“ isolieren, eine Klasse präparativ sehr vielseitig verwertbarer Verbindungen:



Aminobenzol (Anilin)
(in Form des Chlorhydrates)



Substitutionsregeln.

Die Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome des Benzolkerns wird durch die Gegenwart eines Substituenten am Ring in sehr merkwürdiger Weise beeinflusst. Es ist stets eine Reaktivierung ganz bestimmter Wasserstoffatome zu beobachten; und zwar erfolgt je nach der Natur des Substituenten entweder eine Reaktivierung der in Meta-Stellung befindlichen Wasserstoffatome oder eine Reaktivierung der in Para- und in Ortho-Stellung stehenden.

Praktisch macht sich die Reaktivierung durch die Geschwindigkeit des Umsatzes der betreffenden Wasserstoffatome mit dem Reaktionspartner geltend, die größer ist als die der übrigen Wasserstoffatome und infolgedessen zu einem Vorwiegen der Ausbeute an Meta-Substitutionsprodukten oder an Ortho- und Para-Substitutionsprodukten führt. In dieser auswählenden Reaktivierung der Wasserstoffatome besteht die „dirigierende Wirkung“, welche am Benzolkern vorhandene Substituenten neu eintretenden Atomen oder Radikalen gegenüber geltend machen.

Es dirigieren die Atomgruppen NO_2 ; SO_3H ; COOH ; $\text{CO} \cdot \text{R}$; CN den zweiten Substituenten vorwiegend in die Meta-Stellung, die Gruppen OH ; NH_2 ; NHR ; $\text{N}(\text{R})_2$;

NHCO · R; F, Cl, Br, J; Alkoxy; Alkyl in die Ortho- und Para-Stellung. Bei mehrfacher Substitution sind die dirigierenden Einflüsse aller bereits vorhandenen Substituenten — sich verstärkend oder miteinander konkurrierend — maßgebend.

Wie stark sich der reaktivierende Einfluß von Substituenten geltend machen kann, mögen zwei Beispiele zeigen:

Im Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$ erweisen sich die o-, m-, p-Wasserstoffatome der Nitrierung gegenüber in folgendem Maß zugänglicher als die Wasserstoffatome des Benzols: im Vergleich zu dem Benzolwasserstoff ist jedes o-Wasserstoffatom vierzigfach, das p-Wasserstoffatom fünfzigfach, jedes m-Wasserstoffatom dreifach aktiver.

Benzol verhält sich dem Brom gegenüber so träge, daß ein Umsatz unter gewöhnlichen Umständen überhaupt nicht wahrzunehmen ist. Vorhandensein einer Hydroxylgruppe reaktiviert die o-Wasserstoffatome und das p-Wasserstoffatom dermaßen, daß schon bei Zimmertemperatur momentan und quantitativ Tribromphenol gebildet wird.

Eine vollbefriedigende Erklärung für die Gesetzmäßigkeiten der auswählenden Aktivierung der Wasserstoffatome durch die beiden Klassen von Substituenten ist noch nicht gelungen.

Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Benzol und Homologe besitzen auf Grund ihrer Reaktionsfähigkeit, besonders der auf S. 150 unter 6 und 7 genannten Eigenschaften, als Ausgangsstoffe für die verschiedensten Synthesen größte Bedeutung.

Als Quelle der technischen Gewinnung der Benzolhomologen dient praktisch ausschließlich der Steinkohlenteer.

Der Steinkohlenteer wird neben Leuchtgas und Koks bei der trockenen Destillation der Steinkohlen erhalten. Er stellt ein außerordentlich kompliziertes Gemisch vor, dessen Hauptbestandteile

aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenole bilden. Die Verarbeitung geschieht durch fraktionierte Destillation:

80—170° Leichtöl, 0,5—3⁰/₀, hauptsächlich Benzol, Toluol, Xylol;
170—230° Mittelöl, 10—12⁰/₀, hauptsächlich Naphthalin, Phenole;
230—270° Schweröl, 8—10⁰/₀, hauptsächlich Naphthalin, Schwerbenzole,

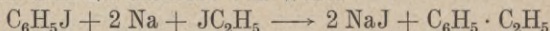
270—350° Anthrazenöl, 18—20⁰/₀, Anthrazen, Phenanthren u. a.

Als Rückstand bleibt Pech (50—60⁰/₀), das u. a. in der Brikettfabrikation und zur Herstellung von Dachpappe verwendet wird.

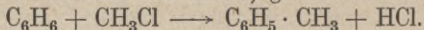
Ein großer Teil des anfallenden, leicht flüchtigen Benzols und seiner niedrigen Homologen ist dem Kokereigas beigemischt; diese Verbindungen werden in der sogenannten Benzolwäsche durch Waschen mit Schwerölen aus dem Gas abgetrennt und dann durch fraktionierte Destillation isoliert.

Die bei der trockenen Erhitzung der Kohlen zu gewinnenden aromatischen Verbindungen entstehen als sekundäre Umwandlungsprodukte aus Paraffinen, Olefinen, Zyklparaffinen. Diese Entstehungsprozesse haben ein Analogon in der pyrogenen Bildung von Benzol beim Durchleiten von Azetylen durch glühende Röhren.

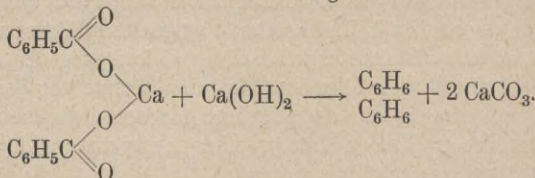
Der systematische Aufbau von Benzolhomologen kann entweder nach der Methode von Wurtz



oder durch Kondensation von Benzol mit Alkylhalogenid mit Hilfe der katalytischen Wirkung von Aluminiumchlorid (Methode von Friedel und Crafts) geschehen



Aus aromatischen Karbonsäuren lassen sich Kohlenwasserstoffe durch Destillation mit Kalk gewinnen.

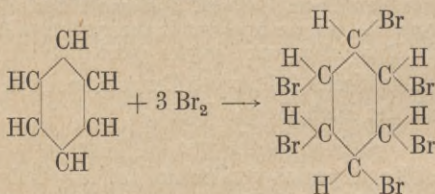


Das Benzol und seine Homologen sind wasserunlösliche brennbare Flüssigkeiten. Die niedrigen Homologen führen besondere Eigennamen.

Name	Formel	Siedepunkt
Benzol	C_6H_6	80,2°
Toluol	$C_6H_5CH_3$	110,8°
m-Xylol	$C_6H_4(CH_3)_2$	139,3°
Mesitylen	$C_6H_3(CH_3)_3(1,3,5)$	164°
Äthylbenzol	$C_6H_5C_2H_5$	136°

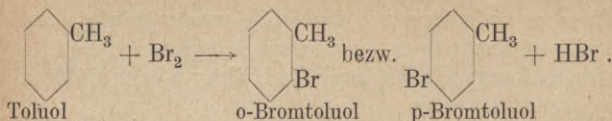
Halogensubstitutionsprodukte.

Die Reaktion zwischen elementarem Chlor oder Brom und Benzol vollzieht sich bei Abwesenheit von Katalysatoren mit sehr geringer Geschwindigkeit; als Reaktionsprodukte werden unter diesen Umständen vorwiegend Additionsverbindungen erhalten, z. B. Hexabrombenzol.

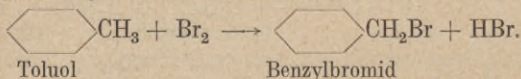


Bestimmte Stoffe, z. B. Aluminiumbromid, erhöhen die Umsatzgeschwindigkeit und lassen anstatt der Additionsverbindungen Substitutionsverbindungen gewinnen. Treten zwei Halogenatome an den Kern, so bilden sich hauptsächlich 1,2- und 1,4-Verbindungen, bei Eintritt von drei Halogenatomen werden die Stellen 1, 2, 4 besetzt. Fortgesetztes Halogenieren führt bis zum Hexaprodukt. Bei der Chlorierung der Alkyl-derivate des Benzols hängt der Reaktionsverlauf von den Versuchsbedingungen ab; als Faktoren machen sich dabei, abgesehen von stofflichen Katalysatoren, Temperatur, Licht und Konzentrationsverhältnis geltend:

Bei Lichtausschluß und bei niedriger Temperatur wird der Kern halogeniert, und zwar vorwiegend in o- und p-Stellung.



Licht, z. B. Tageslicht, führt dagegen hauptsächlich zur Halogenierung der Seitenkette.



Anwendung von Halogen in großem Überschuß begünstigt gleichfalls Halogenierung der Seitenkette. Zugabe von Eisenhalogenid als Katalysator unterdrückt dagegen den Angriff auf die Seitenkette völlig und beschleunigt die Substitution am Kern.

In den chemischen Eigenschaften sind die kernhalogenierten und die seitenketten-halogenierten Benzole wesentlich verschieden. Aralkylhalogenide gleichen im wesentlichen den Alkylhalogeniden, in den Arylhalogeniden dagegen ist das Halogenatom außerordentlich reaktionsträge; Alkoholat, Alkalihydroxyd, Zyankalium, Ammoniak wirken z. B. überhaupt nicht ein, außer bei sehr hoher Temperatur. Lediglich gegenüber Metall und Organometallverbindungen zeigen sich kernhalogenierte Benzole gut reaktionsfähig: die Wurtzsche und die Grignardsche Synthese lassen sich meist ohne Schwierigkeit durchführen.

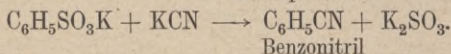
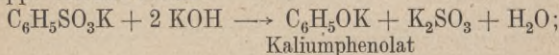
Die genannten Halogenderivate beiderlei Art sind bei gewöhnlicher Temperatur Flüssigkeiten und besitzen charakteristischen Geruch. Die Benzylhalogenide ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hal}$) haben heftige Reizwirkung auf die Augen.

Sulfonsäuren.

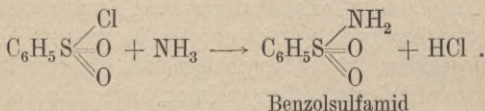
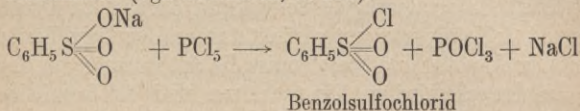
Bei der Einwirkung konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure auf Benzol und Homologe wird, wie bereits erwähnt, ein Wasserstoffatom des Kerns durch die Sulfogruppe SO_3H ersetzt. Die sulfonsauren Salze sind wasserlöslich, was von

praktischer Bedeutung ist: Farbstoffe werden häufig durch Einführung der Sulfogruppe wasserlöslich gemacht.

Die Sulfogruppe kann durch die Hydroxyl- oder die Zyan-
gruppe ersetzt werden:



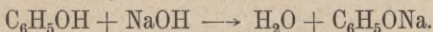
Behandlung der Sulfonsäuren mit Phosphorpentachlorid führt zu Sulfochloriden, Umsatz dieser Chloride mit Ammoniak zu Sulfamiden (vgl. Saccharin, S. 166).



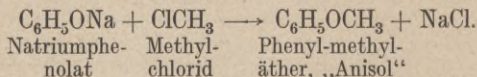
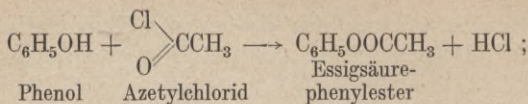
Durch Reduktion der Arylsulfonsäuren lassen sich Arylsulfinsäuren, $\text{Ar}-\text{S} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \text{=O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$, und weiterhin Thiophenole, ArSH , erhalten (Ar bedeutet Arylrest).

Einwertige Phenole. Arylalkohole.

Als Phenole werden Benzolderivate bezeichnet, in denen Hydroxyl direkt an den Kern gebunden ist. Phenole besitzen den Charakter schwacher Säuren: sie lösen sich in wässrigem Alkali unter Bildung von Phenolaten:



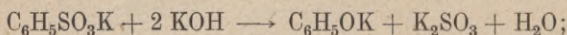
Die Darstellung von Alkoholaten gelingt auf diesem Weg nicht. In anderer Hinsicht weist die phenolische Hydroxylgruppe dagegen Analogien zum alkoholischen Hydroxyl auf; so läßt sie sich verestern und veräthern.



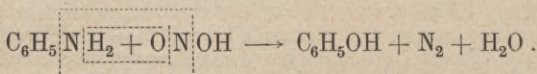
Phenol sowie die drei untereinander isomeren „Kresole“ (o-, m-, p-Oxytoluol) finden sich in beträchtlicher Menge im Steinkohlenteer. Sie werden aus den entsprechenden Fraktionen durch Ausschütteln mit Alkali isoliert.

Für synthetische Darstellung kommen folgende Wege in Betracht:

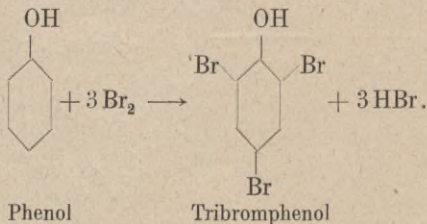
Alkalischmelze sulfonsaurer Salze:



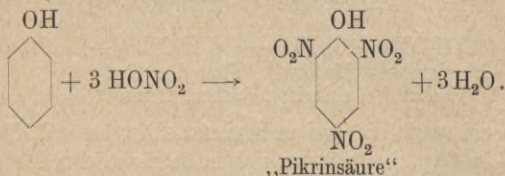
Umsetzung von primären Arylaminen mit salpetriger Säure (s. S. 180)



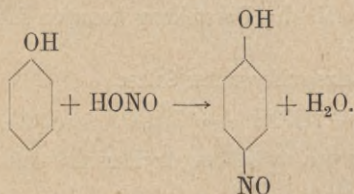
Die in den Benzolkern eingeführte Hydroxylgruppe reagiert in auffallender Weise die beiden o-Wasserstoffatome und das p-Wasserstoffatom. Mit Brom z. B. setzt sich Phenol sehr leicht um im Sinne der Gleichung:



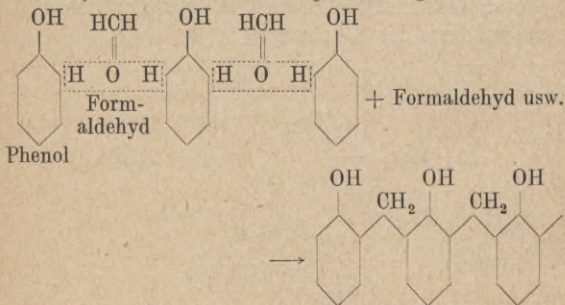
Ebensoleicht lassen sich die beiden o-Wasserstoffatome und das p-Wasserstoffatom durch die Nitrogruppe substituieren:



Einwirkung von salpetriger Säure führt zu p-Nitrosophenol:



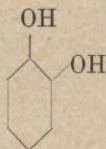
Phenol („Karbolsäure“) wirkt bakterizid, ätzt aber ganz allgemein organisches Gewebe. Es wurde lange Zeit — mit Unrecht — für ein geeignetes Desinfiziens bei Wundbehandlung gehalten. In der Technik findet Phenol u. a. Verwendung zur Herstellung der Phenol-Aldehydkunstharze. Phenole lassen sich auf Grund der Reaktivierung der Wasserstoffatome in o- und p-Stellung mit Aldehyden kondensieren, beispielsweise gemäß



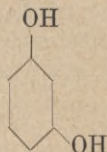
Bei Anwendung eines geeigneten Mengenverhältnisses der Komponenten und unter gewissen Arbeitsbedingungen werden aus Phenolen und Aldehyden auf Grund derartiger Kondensationsvorgänge harzartige Produkte erhalten, die einerseits plastisch, also beliebigen Formungsprozessen zugänglich und andererseits durch Erhitzen „härtbar“ sind: die Formlinge verlieren beim Erhitzen ihre Plastizität und das gehärtete Produkt besitzt erhebliche Widerstandsfähigkeit sowohl gegenüber chemischen Einflüssen als mechanischen Beanspruchungen.

Von den Phenolen zu unterscheiden sind die Arylalkohole, z. B. $C_6H_5CH_2OH$, Benzylalkohol. Diese Verbindungsklasse weist im allgemeinen die Eigenschaften aliphatischer Alkohole auf.

Zweiwertige Phenole.



Brenzkatechin

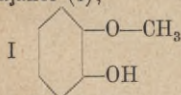


Resorzin

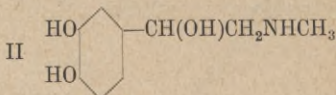


Hydrochinon

Brenzkatechin läßt sich durch Kalischmelze von Phenol-sulfonsäure oder durch Hydrolyse von o-Chlorphenol mittels Alkali bei 190° erhalten. Der Monomethyläther des Brenzkatechins heißt Guajakol (I);



Guajakol



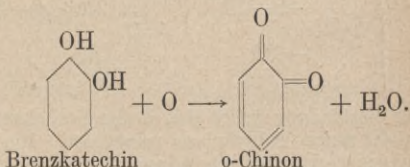
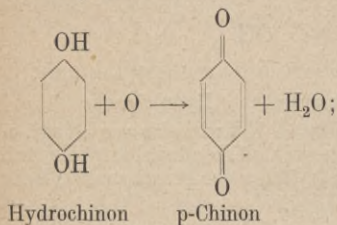
Adrenalin

die Verbindung findet sich in Buchenholzteer und wird als Heilmittel gegen Tuberkulose verwendet. Ein anderes Derivat des Brenzkatechins ist das Adrenalin (II), ein in der Nebenniere der Wirbeltiere vorkommender Stoff von Hormoncharakter. Adrenalin wirkt auf dem Weg über Reizung des Sympathikus; es verursacht u. a. Verengung der Arterien. Bemerkenswerterweise ist die Intensität der physiologischen Wirkung bei der rechtsdrehenden und linksdrehenden Form sehr verschieden.

Hydrochinon wird durch Reduktion von Chinon (S. 161) dargestellt. Auf Grund seiner reduzierenden Eigenschaften (siehe unten) findet es ebenso wie Brenzkatechin in der Photographie als Entwickler Verwendung.

Resorzin gewinnt man durch Kalischmelze von Benzol-1,3-disulfonsäure.

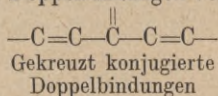
Die für die einwertigen Phenole typischen Reaktionen finden sich auch bei den zweiwertigen. Darüber hinaus sind von den letztgenannten das o- und p-Derivat noch durch eine besondere Eigenschaft gekennzeichnet: Oxydationsmittel dehydrieren Brenzkatechin und Hydrochinon unter Bildung sogenannter Chinone, wobei zwei der sechs latenten Benzolvalenzen mobilisiert werden. Damit ist natürlich die für die Benzolderivate charakteristische Art des Valenzausgleichs gestört; man hat allen Grund zu der Annahme, daß das neu ausgebildete System von Valenzen nunmehr auf normalen Doppelbindungen beruht:



Eine besondere Stütze erwächst dieser Auffassung daraus, daß es nie gelungen ist, aus Resorzin oder seinen Derivaten m-Chinone herzustellen. Hier ist in der Tat eine analoge Stabilisierung durch Ausbildung von Doppelbindungen formelmäßig

nicht möglich, wie die Betrachtung der Strukturformel erkennen läßt.

Alle p-Chinone sind gelb, alle o-Chinone rot. Die Farbigkeit der Chinone im allgemeinen und der generelle Unterschied von o- und p-Chinonen im besonderen stimmt bestens mit den wiedergegebenen Strukturformeln überein. Es liegen zwei typische, voneinander verschiedene Systeme sogenannter gekreuzt-konjugierter Doppelbindungen vor.

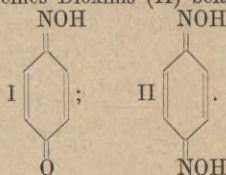


p-quinoides System

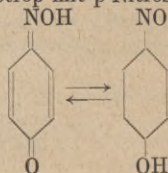


o-quinoides System

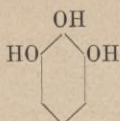
p-Chinon, kurzweg Chinon genannt, wird meist durch Oxydation von Anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) mittels Chromsäure dargestellt, o-Chinon läßt sich durch Oxydation von Brenzkatechin mittels Silberoxyds erhalten. Die Chinone sind kristalline, flüchtige Verbindungen von stechem Geruch. Sie vermögen als Oxydationsmittel zu wirken (Rückverwandlung zu Dioxybenzolen). In manchem zeigen sie das Verhalten von Diketonen; so ist p-Chinon zur Bildung eines Monoxims (I) und eines Dioxims (II) befähigt.



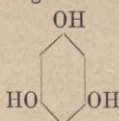
Das Monoxim ist desmotrop mit p-Nitrosophenol (S. 158)



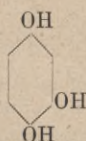
Dreiwertige Phenole.



Pyrogallol

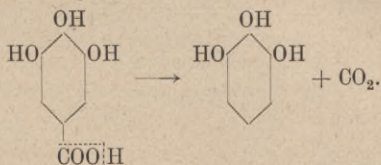


Phlorogluzin



Oxyhydrochinon

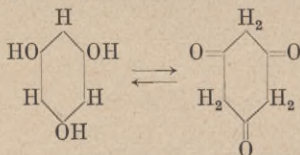
Das vizinale Trioxybenzol, Pyrogallol, wird durch Erhitzen von Gallussäure dargestellt:



Alkalische Pyrogallol-Lösungen absorbieren Sauerstoff und werden wegen dieser Eigenschaft in der Gasanalyse benutzt. Der Verlauf des Oxydationsvorganges ist nicht geklärt. Pyrogallol wird wegen seines Reduktionsvermögens auch als photographischer Entwickler verwendet.

Sym. Trioxybenzol, Phlorogluzin, wurde beim Abbau vieler Pflanzenstoffe, z. B. der Blütenfarbstoffe, aufgefunden. Synthetisch läßt es sich durch Kalischmelze von Benzoltrisulfonsäure gewinnen.

Die Verbindung vermag in zwei tautomeren Formen zu reagieren:

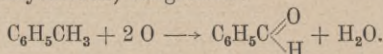


Mit Azetylchlorid ist z. B. gemäß der „Enolformel“ ein Triazetat, mit Hydroxylamin dagegen, wie bei einem Triketon, ein Trioxim erhältlich.

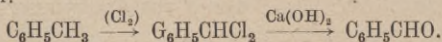
Phlorogluzin dient als Reagens auf Lignin (salzsaure Phlorogluzinlösung verursacht Rotfärbung; Reaktionsverlauf unbekannt) und als Reagens auf Pentosen (Violettffärbung; Reaktionsverlauf unbekannt).

Aromatische Aldehyde.

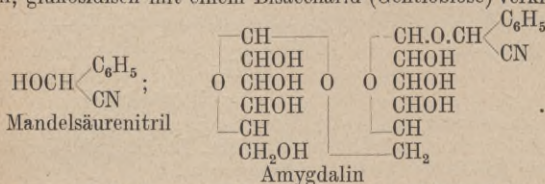
Benzaldehyd, $C_6H_5C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$, wird technisch durch katalytische Oxydation von Toluol (mittels Vanadinpentoxyd und anderer Katalysatoren) dargestellt:



Ein anderer Weg zur Darstellung besteht in der Chlorierung von Toluol zu Benzalchlorid und Hydrolyse des Chlorids mittels Kalkmilch:



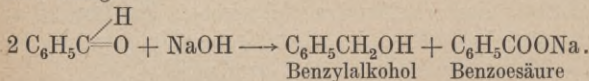
In der Natur wird Benzaldehyd häufig angetroffen, u. a. als Glukosid „Amygdalin“ in den bitteren Mandeln. Im Amygdalin ist das Zyanhydrin (vgl. S. 61) des Benzaldehyds, das Mandelsäurenitril, glukosidisch mit einem Bisaccharid (Gentiobiose) verknüpft.



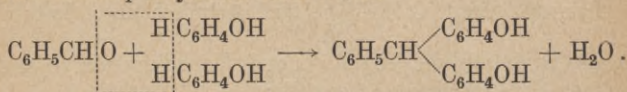
Beim Abbau des Amygdalins durch das — gleichfalls in den bitteren Mandeln enthaltene — Fermentgemisch Emulsin werden Glukose, Benzaldehyd und Blausäure erhalten.

Benzaldehyd weist, wie überhaupt die aromatischen Aldehyde, fast alle typischen Aldehydeigenschaften (siehe S. 60) auf. Spezifisch für aromatische Aldehyde ist folgendes:

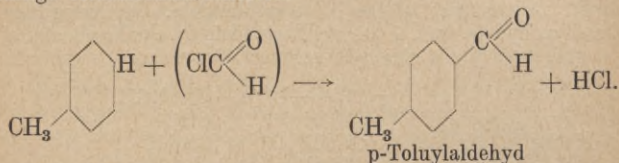
1. Benzaldehyd und Homologe lassen die Cannizzarosehe Reaktion besonders leicht durchführen; bei den aliphatischen Aldehyden wird der Verlauf dieser Reaktion in vitro dadurch beeinträchtigt, daß sich die Aldolkondensation in den Vordergrund drängt.



2. Mit Phenolen oder Dimethylanilin erfolgt leicht Kondensation zu Triphenylmethanderivaten:

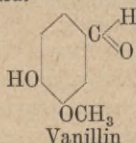


Die Homologen des Benzaldehyds werden aus den entsprechenden Homologen des Benzols durch gleichzeitige Einwirkung von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff unter Verwendung von Aluminiumchlorid und Kupferchlorid als Katalysatoren gewonnen. Das Gemisch von Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd reagiert dabei wie das an sich nicht existenzfähige Ameisensäurechlorid.



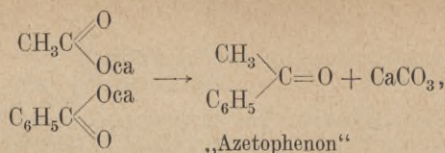
Benzaldehyd ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, in Wasser wenig löslich, riecht nach bitteren Mandeln. Er wird in der Farbstoffindustrie und in der Parfümerie verwendet.

Von den Oxyaldehyden sei das Vanillin angeführt; es findet sich in der Natur als Glukosid.

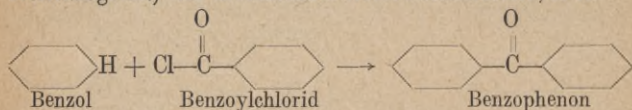


Aromatische Ketone.

Die aromatischen Ketone — „rein aromatische“ (ArCOAr) wie „gemischt-aromatische“ (ArCOAlk) — gleichen in den chemischen Eigenschaften den aliphatischen. Zur Darstellung dient entweder, wie bei den aliphatischen Ketonen, die Methode der trockenen Destillation der Kalksalze,



oder eine Variante der Synthese von Friedel und Crafts (siehe S. 153): Einwirkung von Säurechlorid (statt Kohlenwasserstoffhalogenid) auf aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B.



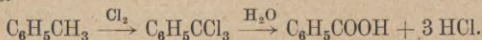
Aromatische Karbonsäuren.

Arylkarbonsäuren lassen sich allgemein erhalten

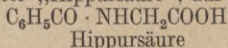
1. durch Oxydation beliebiger Homologer des Benzols; die Seitenkette wird dabei aboxydiert bis auf das ringnächste Kohlenstoffatom, das zum Karboxyl wird;

2. durch Darstellung von Arylzyaniden und Verseifung derselben; die Zyanide sind auf dem Weg über die Diazoniumverbindungen (siehe S. 181) oder durch Sulfonierung und Austausch der Sulfogruppe gegen die Zyangruppe erhältlich.

Benzoessäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, wird technisch gewonnen durch Überführung von Toluol in Benzotrichlorid und Verseifung des Chlorides.

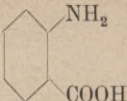


Benzoessäure ist im Pflanzenreich ziemlich verbreitet. Im Organismus des Säugetieres tritt Benzoessäure in Form von Benzoylglykokoll, sogenannter „Hippursäure“, auf (siehe S. 124).

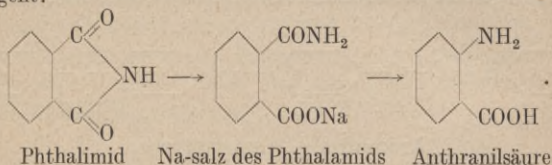


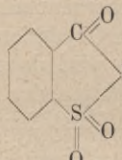
Benzoessäure ist kristallin, in Wasser wenig löslich; die Alkalisalze sind wasserlöslich.

Benzoylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$, kann durch Umsetzen der Benzoessäure mit Phosphorpentachlorid erhalten werden; eine angreifend riechende Flüssigkeit, die von Wasser, weil darin sehr wenig löslich, verhältnismäßig langsam hydrolysiert wird.

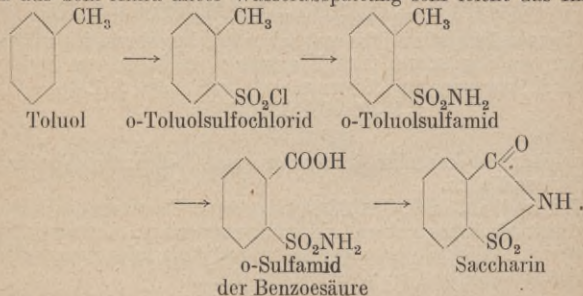
o-Aminobenzoesäure, Anthranilsäure , be-

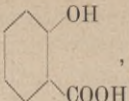
sitzt als Zwischenprodukt einer Indigosynthese (S. 206) Interesse. Sie wird durch Behandeln von Phthalimid (S. 169) mit Natriumhypobromitlösung oder Chlorkalk dargestellt. In erster Phase entsteht dabei vermutlich das Monoamid der Phthalsäure, das weiterhin gemäß dem Schema des Hofmannschen Abbaus in Anthranilsäure übergeht:



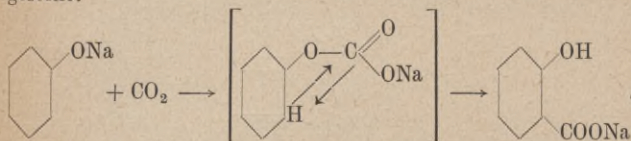
Das Imid der o-Sulfobenzoesäure  ist der

bekannte Süßstoff Saccharin. Der Weg der Gewinnung ist folgender: Toluol wird mit Chlorsulfonsäure behandelt; es entsteht dabei nebeneinander o- und p-Toluolsulfochlorid. Die o-Verbindung wird in das Sulfamid überführt, danach wird die Methylgruppe durch Kaliumpermanganat zur Carboxylgruppe oxidiert. Beim Erhitzen bildet sich aus dem Amid unter Wasserabspaltung sehr leicht das Imid:

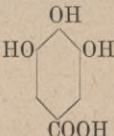


o-Oxybenzoesäure, Salizylsäure, , kommt frei

und verestert im Pflanzenreich vor. Mit Glukose verknüpft findet sich der der Karbonsäure entsprechende Alkohol („Salizylalkohol“) als Glukosid („Saligenin“) in den Blättern von Weidenarten (Salix). Technisch wird die Säure durch Behandeln von Natriumphenolat mit Kohlendioxyd unter Druck und erhöhter Temperatur dargestellt:



Salizylsäure ist kristallin, in Wasser wenig löslich. Sie wirkt bakterizid, gärungshemmend und fäulnisverhindernd und wird als Konservierungsmittel für Nahrungsstoffe und als Antiseptikum verwendet, ferner als Heilmittel bei Gelenkrheumatismus. Das Azetyl-derivat ist unter dem Namen Azetylsalizylsäure, Aspirin, Azetylin bekannt. Salizylsäuremethylester dient als Riechstoff.

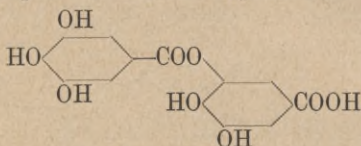
3,4,5-Trioxybenzoesäure, Gallussäure,  bildet

einen Bestandteil der Tannine, aus denen sie durch hydrolytische Spaltung mittels verdünnter Schwefelsäure zu gewinnen ist.

Beim Erhitzen spaltet Gallussäure Kohlendioxyd ab und geht in Pyrogallol über. Basische Wismutsalze der Gallussäure finden medizinische Verwendung. Ferner dient die Gallussäure zur Herstellung von Eisengallustinte.

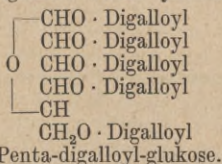
Mit Ferrisalz gibt Gallussäure einen tiefschwarzen Niederschlag. Ein Gemisch von Ferrisalz mit Gallussäure ist aber nicht unmittelbar als Tinte zu verwenden, weil sich der Niederschlag im Tintenfaß absetzen würde. Man verwendet deshalb Ferrosalz, das an der Luft zur schwarzen Ferriverbindung oxydiert wird. Die zunächst in Erscheinung tretende blaue Farbe frischer Tinte rührt von dem Zusatz eines Anilinfarbstoffs her.

Die Oxykarbonsäuren, wie vor allem die Gallussäure, sind am Aufbau vieler Naturstoffe beteiligt. Sie sind z. B. in den Blütenfarbstoffen (Anthozyanen, siehe S. 208) enthalten; ferner in den Flechtenstoffen und Gerbstoffen, und zwar vielfach in Form sogenannter „Depside“. Unter Depsiden versteht man Verbindungen, in denen zwei oder mehr Moleküle von Phenolkarbonsäuren esterartig miteinander verknüpft sind. Eines der wichtigsten Depside ist die meta-Digallussäure



m-Digallussäure („Depsid“)

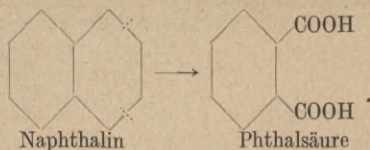
Der Gerbstoff Tannin, aus Galläpfeln, Rinde und anderem zu gewinnen, besteht in einem Gemisch von Gallussäure-glukoseestern. Als Baustein fungieren dabei Gallussäure und m-Digallussäure in einem je nach Herkunft des Produktes wechselnden Verhältnis. Pentadigalloylglukose wurde synthetisch hergestellt:



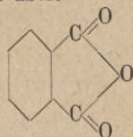
Die chemischen Prozesse bei der Gerbung sind nicht genau bekannt. Der Effekt beim Gerben ist der, daß die mit Gerbstoff imprägnierte tierische Haut der Fäulnis widersteht, nicht verhornt sondern geschmeidig bleibt, und bei Einwirkung von Wasser nicht nennenswert quillt. Diese Wirkungen deutet man durch die Annahme, daß sich die Gerbstoffe an die Peptidbindungen anlagern und diese dadurch dem Angriff der Fäulnisbakterien, der Quellung und der Hydrolyse entziehen.

Benzol-o-dikarbonsäure, Phthalsäure, wird durch Oxydation von Benzolderivaten erhalten, die zwei Seitenketten in o-Stellung aufweisen. Technisch wird in großem Maßstab durchgeführt die Darstellung aus Naphthalin durch Oxydation mit Luftsauerstoff bei

hoher Temperatur unter Verwendung von Vanadinpentoxyd als Katalysator.



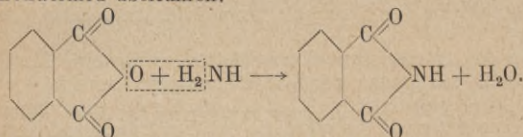
Phthalsäure ist kristallin, oberhalb ihres Schmelzpunktes (230°) geht sie in das Anhydrid über.



Phthalsäureanhydrid

Phthalsäure und ihr Anhydrid besitzen Wichtigkeit für die Farbstoffindustrie (vgl. S. 198). Hochpolymere Veresterungsprodukte von Phthalsäure mit mehrwertigen Alkoholen, z. B. Glycerin, haben als Kunstharze Bedeutung.

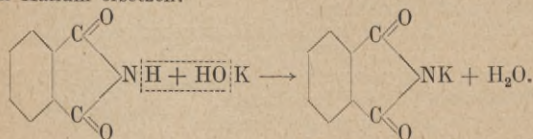
Durch Erhitzen mit Ammoniak läßt sich Phthalsäureanhydrid in Phthalimid überführen:



Phthalsäureanhydrid

Phthalimid

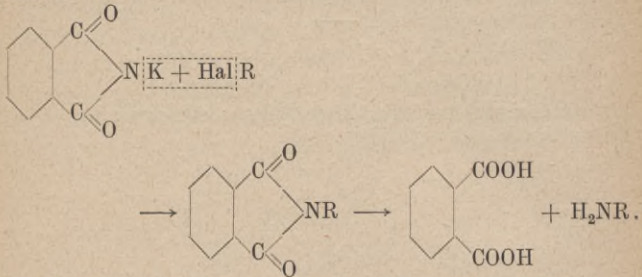
Die Imidogruppe dieser Verbindung besitzt saure Funktion. So läßt sich das Wasserstoffatom mittels alkoholischer Kalilauge durch Kalium ersetzen:



Phthalimidkalium

Phthalimidkalium besitzt für die synthetische Chemie praktische Bedeutung. Es läßt sich nämlich mit den verschiedensten

organischen Halogenverbindungen — z. B. im einfachsten Fall mit Alkylhalogenid — zu N-Substitutionsprodukten umsetzen, die sich weiterhin leicht zu den betreffenden Aminoverbindungen verseifen lassen.



Das Verfahren ist für die Darstellung primärer Amine wichtig.

Benzol-m-dikarbonsäure wird Iso-phthalsäure, Benzol-p-dikarbonsäure Terephthalsäure genannt.

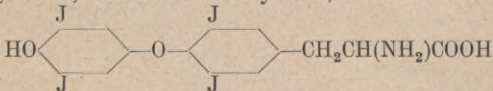
Von den höheren Benzolkarbonsäuren sei die Hexakarbonsäure, die Mellitsäure, erwähnt, $C_6(COOH)_6$. Das Aluminiumsalz der Mellitsäure wird als Mineral „Honigstein“ in Braunkohlenlagern gefunden. Mellitsäure läßt sich bei geeigneten Versuchsbedingungen durch Oxydation von Holzkohle, Braunkohle, Steinkohle, Graphit erhalten.

Von den aromatischen Karbonsäuren, welche eine Carboxylgruppe statt am Kern in der Seitenkette tragen, seien folgende erwähnt: Phenyllessigsäure, $C_6H_5CH_2COOH$; sie wird dargestellt durch Umsetzung von Benzylchlorid mit Zyankalium und Verseifen des erhaltenen Nitrils.

Phenylxyessigsäure, Mandelsäure, $C_6H_5CHOHCOOH$, läßt sich aus Benzaldehyd auf dem Weg über das Zyanhydrin synthetisieren. Die aus bitteren Mandeln (Amygdalin) zu gewinnende Mandelsäure ist linksdrehend.

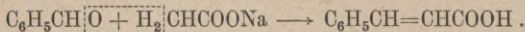
Phenylalanin, β -Phenyl- α -aminopropionsäure, $C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH$ und Tyrosin, p-Oxyphenylalanin, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2CH(NH_2)COOH$, sind Spaltprodukte vieler Eiweißstoffe.

Thyroxin, ein Derivat des Tyrosins,



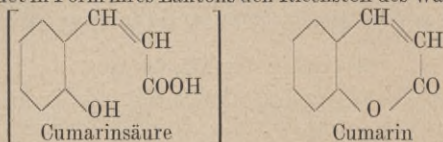
kommt in der Schilddrüse in peptidartiger Bindung an Eiweiß gebunden vor und wirkt als stoffwechsel-regulierendes Hormon.

Zimtsäure, $C_6H_5CH=CHCOOH$, läßt sich durch Kondensation von Benzaldehyd mit Natriumazetat herstellen:



Die Reaktion vollzieht sich beim Erhitzen der Komponenten in Gegenwart von Essigsäureanhydrid als wasserentziehendem Kondensationsmittel; anstatt Benzaldehyd können in dieser Weise auch Substitutionsprodukte kondensiert werden (Perkinsche Synthese substituierter Zimtsäuren).

Die Cis-form der o-Oxyzimtsäure, die sogenannte Cumarinsäure, bildet in Form ihres Laktons den Riechstoff des Waldmeisters.



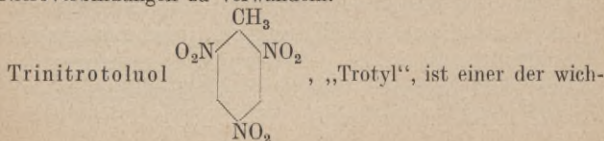
Aromatische Nitroverbindungen.

Im Gegensatz zu den aliphatischen Nitroverbindungen besitzen die aromatischen große Bedeutung: präparativ leicht zugänglich, bilden sie das Ausgangsmaterial für die Darstellung der aromatischen Amine. Stufenweise vorgenommene Reduktion läßt überdies mannigfaltige Zwischenprodukte isolieren.

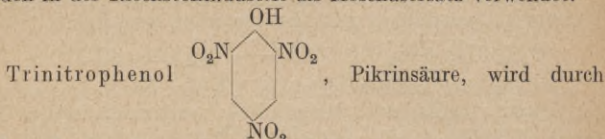
Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, wird technisch in großem Maßstab durch Nitrierung von Benzol mit einem Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure dargestellt. Es ist eine gelbliche, spezifisch schwere, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von bittermandelähnlichem Geruch.

m-Dinitrobenzol entsteht bei Nitrierung von Benzol mittels Salpetersäure in rauchender Schwefelsäure bei höherer Temperatur; längere Einwirkung führt zum sym. Trinitrobenzol.

Die Homologen des Benzols sind noch leichter als dieses selbst in Nitroverbindungen zu verwandeln.



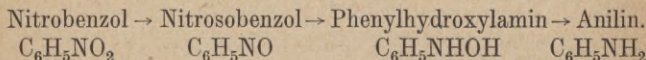
tigsten Sprengstoffe. Einige andere Alkylderivate des Trinitrobenzols (z. B. 1,3-Dimethyl-5-tertiärbutyl-2,4,6-trinitrobenzol) werden in der Riechstoffindustrie als Moschusersatz verwendet.



Nitrierung von Phenol erhalten. Die Verbindung wird gleich dem Nitrotoluol als Sprengstoff verwendet. In der präparativen Chemie ist Pikrinsäure wegen der Eigenschaft, mit Basen gut kristallisierende Salze, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen charakteristische Additionsverbindungen zu geben, geschätzt.

Reduktion des Nitrobenzols.

Der vom Nitrobenzol zum Anilin führende Reduktionsprozeß vollzieht sich stets über die folgenden Stufen:



Aus zwei Gründen kommt jedoch dieses für die Stufenfolge der Reduktion allgemeingültige Schema nicht bei allen Versuchsbedingungen klar zur Geltung:

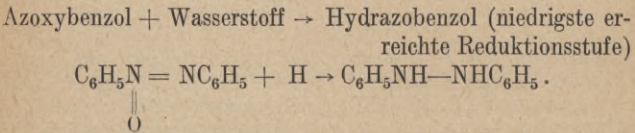
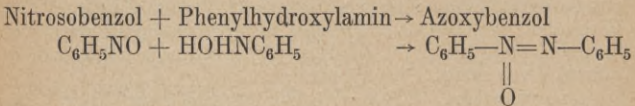
Erstens kann der Reduktionsvorgang stehenbleiben, ehe das Endprodukt, das Amin, erreicht wird; zweitens können anstatt der durch das Schema bezeichneten Verbindungen infolge sekundärer Prozesse andere Produkte auftreten.

A. In mäßig saurer Flüssigkeit — die Reduktion kann elektrolytisch durch kathodisch entwickelten Wasserstoff oder mittels Eisen- und Salzsäure durchgeführt werden — verläuft der Prozeß genau entsprechend der wiedergegebenen Folge: Nitroverbindung \rightarrow Nitrosoverbindung \rightarrow Phenylhydroxylamin \rightarrow Anilin. Als Endprodukt wird also Anilin gewonnen.

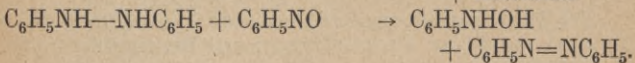
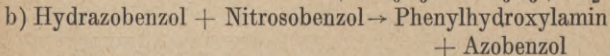
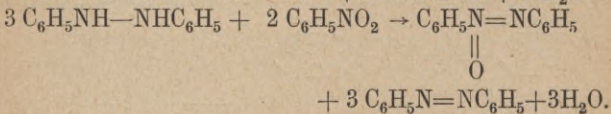
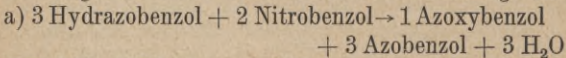
B. In stark saurer Flüssigkeit wird das entstehende Phenylhydroxylamin zu p-Aminophenol umgelagert (siehe später) und dadurch weiterer Reduktion entzogen. Endprodukt: p-Aminophenol, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.

C. In neutraler Flüssigkeit (Reduktion mittels Zink und Ammoniumsalz oder mittels Aluminiumamalgam; kathodische Reduktion) bleibt die Reduktion beim Phenylhydroxylamin stehen, weil das Reduktionspotential nicht ausreicht, die letzte Stufe der Reduzierung zu überwinden. Endprodukt: Phenylhydroxylamin, C_6H_5NHOH .

D. In alkalischer Flüssigkeit (Reduktion mittels Zink und Natronlauge; kathodische Reduktion) tritt als Hauptprodukt Hydrazobenzol, daneben Azobenzol auf. Das hat seine Ursache in folgenden Sekundärreaktionen:

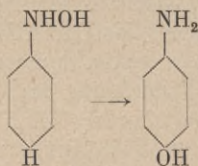


Ein geringer Teil des gebildeten Hydrazobenzols setzt sich im Sinn folgender beider Nebenreaktionen neuerdings um:



Phenylhydroxylamin, C_6H_5NHOH , wird bei der Behandlung von Nitrobenzol mit Zinkstaub und Ammoniumchloridlösung oder mit Aluminiumamalgam und Wasser erhalten. Phenylhydroxylamin besitzt, gleich dem Hydroxylamin, starke Reduktionswirkung.

Unter der Einwirkung von Säure erfolgt Umlagerung zu p-Aminophenol



Phenylhydroxylamin p-Aminophenol.

Nitrosobenzol, C_6H_5NO , kann durch Oxydation von Phenylhydroxylamin mittels Bichromat oder durch Oxydation von Anilin mit Caroscher Säure dargestellt werden. In festem Zustand ist die Verbindung dimolekular und farblos, in der Schmelze oder in Lösung monomolekular und grün. Mit Phenylhydroxylamin erfolgt, wie erwähnt, Vereinigung zu Azoxybenzol.

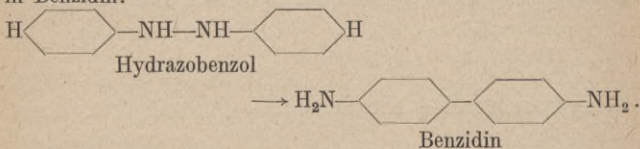
Azoxybenzol, $C_6H_5N=NC_6H_5$, entsteht beim Kochen von



Nitrobenzol mit alkoholischer Kalilauge. Reduktionsmittel ist dabei der Alkohol, der zu Aldehyd oxydiert wird. Hellgelbe Kristalle.

Azobenzol, $C_6H_5N=NC_6H_5$, läßt sich am besten durch Reduktion von Nitrobenzol mittels Stannit darstellen. Orangerote Kristalle.

Hydrazobenzol, $C_6H_5NH-NHC_6H_5$, entsteht in guter Ausbeute bei der Reduktion von Nitrobenzol mittels Zink- und Kalilauge. Gegen weitere Reduktion (zu Anilin) ist Hydrazobenzol sehr widerstandsfähig; Oxydation überführt in Azobenzol. Unter der Einwirkung von Säure erfährt das Hydrazobenzol Umlagerung in Benzidin:



Die Benzidinumlagerung beruht auf einer Spaltung des Moleküls zwischen den beiden Stickstoffatomen und Drehung der beiden Molekülhälften um je 180° .

Aromatische Amine.

Man unterscheidet einwertige und mehrwertige aromatische Amine, je nachdem, ob der Benzolring eine oder mehrere

Aminogruppen gebunden hält, und primäre, sekundäre, tertiäre Amine, je nachdem, ob ein oder mehrere Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt sind. Die Darstellung all dieser Verbindungen geht fast immer von Nitroverbindungen aus; diese liefern bei geeigneter Reduktion die entsprechenden primären Amine; die sekundären und tertiären Amine lassen sich leicht aus den primären darstellen.

Infolge des „negativen Charakters“ der Phenylgruppe besitzen die aromatischen Amine viel schwächer basische Eigenschaften als die Amine der Fettreihe: die aliphatischen Amine reagieren alkalisch, die aromatischen neutral; die Salze der primären und sekundären aromatischen Amine reagieren infolge hydrolytischer Spaltung sauer, Triarylamine sind zu Salzbildung überhaupt nicht befähigt, Tetraaryl-ammoniumbasen unbekannt.

Am Benzolring befindliche Aminogruppen reaktivieren — gleich den Hydroxylgruppen — die in *o*- und *p*-Stellung befindlichen Wasserstoffatome des Kerns. So bildet sich aus Anilin mit Brom sehr leicht Tribromanilin.

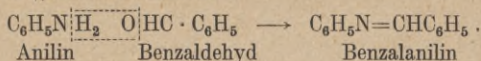
Einwirkung salpetriger Säure auf primäre aromatische Ammoniumsalze läßt die wichtigen Diazoniumverbindungen (siehe S. 178) gewinnen.

Sekundäre aromatische Amine werden durch salpetrige Säure gleich den aliphatischen in Nitroverbindungen überführt. Tertiäre sind gleich den entsprechenden aliphatischen Produkten am Stickstoffatom selbst reaktionslos; infolge der Reaktivierung des *p*-Wasserstoffatoms (siehe oben) tritt jedoch — in Parallele zur Bildung von *p*-Nitrosophenol (siehe S. 158) — Bildung von *p*-Nitrosoaminen ein.

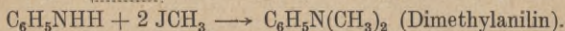
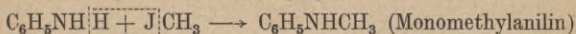
Anilin, $C_6H_5NH_2$, wird technisch in großem Maßstab durch Reduktion von Nitrobenzol mittels Eisenfeilspänen und Salzsäure dargestellt; eine farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit.

Mit aromatischen Aldehyden reagiert Anilin unter Bildung so-

genannter „Schiffscher Basen“:

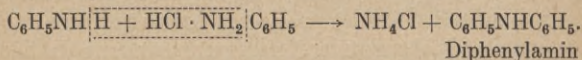


Die Alkylierung von Anilin erfolgt gemäß dem Schema

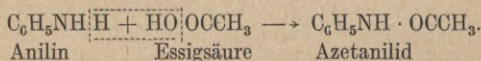


Bei der technischen Darstellung von Mono- und Dialkylanilin verwendet man an Stelle fertigen Alkylhalogenids ein Gemisch des betreffenden Alkohols mit Chlorwasserstoff und erhitzt im Autoklaven.

Phenylierung von Anilin läßt sich durch Erhitzen von Anilin mit Anilinchlorhydrat erreichen:



Beim Kochen von Anilin mit organischen Säuren werden sogenannte Anilide erhalten:

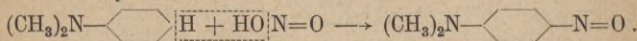


Azetanilid, früher vielfach als Fiebermittel gebraucht („Antifebrin“), findet medizinisch heute kaum mehr Verwendung; wohl dagegen das Azetylid eines p-Oxyanilinderivates, das sogenannte „Phenazetin“

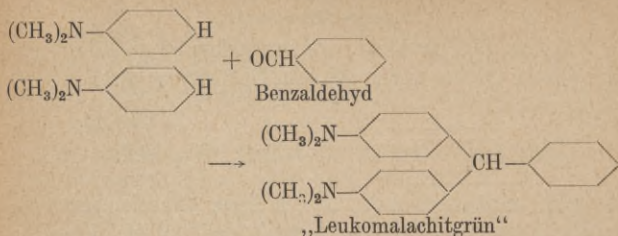


Diphenylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5$ (Darstellung siehe oben), ist ein empfindliches Reagens auf Salpetersäure und salpetrige Säure (Blaufärbung in konz. Schwefelsäure).

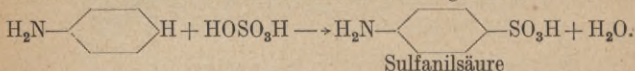
Dimethylanilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Über die Darstellung ist bereits oben berichtet. Auf Grund der Beweglichkeit des p-Wasserstoffatoms setzt sich Dimethylanilin mit salpetriger Säure zu p-Nitrosodimethylanilin um:



Mit aromatischen Aldehyden erfolgt Kondensation zu Triphenylmethanderivaten:

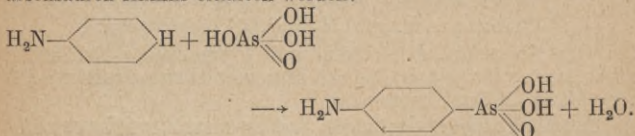


p-Aminobenzolsulfonsäure, „Sulfanilsäure“, läßt sich durch Sulfonieren von Anilin darstellen. Technisch wird der Prozeß einfach durch Erhitzen von Anilinsulfat durchgeführt.

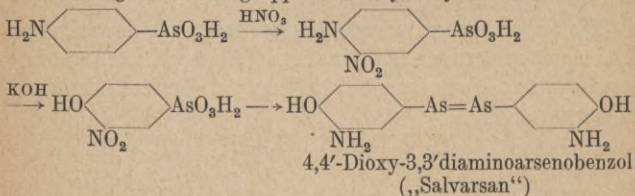


Die Verbindung besitzt Wichtigkeit zur Herstellung von Azofarbstoffen.

p-Aminobenzolarsinsäure, „Arsanilsäure“, kann in einer der Sulfanilsäuredarstellung analogen Reaktion durch Erhitzen arsensauren Anilins erhalten werden:



Das Natriumsalz der Arsanilsäure ist unter dem Namen „Atoxyl“ als Heilmittel gegen die Schlafkrankheit berühmt geworden. Arsanilsäure ist ferner Zwischenprodukt bei der Herstellung des Salvarsans, des Heilmittels gegen Malaria und Syphilis: man führt eine Nitrogruppe in die Arsanilsäure ein, ersetzt durch Behandeln mit Kalilauge die Aminogruppe durch Hydroxyl und reduziert:

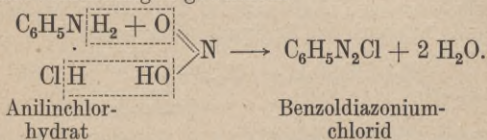


Diazoverbindungen.

Während die Einwirkung von salpetriger Säure auf primäre aliphatische Amine unter Stickstoffabspaltung direkt zu Alkoholen führt,



lassen die aromatischen Amine bei dieser Reaktion unter geeigneten Versuchsbedingungen anstatt des Endproduktes Phenol Diazoverbindungen gewinnen:



Den Sinn der Benennung der Körperklasse als „Diazo“-Verbindungen erläutert ein Vergleich mit der Klasse der „Azo“-Verbindungen:

Azoverbindung: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$ (Azobenzol)

Diazoverbindung: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NOH}$ (Diazohydrat).

Bei den Azoverbindungen trifft auf 1 organisches Radikal 1 Atom „azote“ (Stickstoff), bei den Diazoverbindungen treffen auf 1 organisches Radikal deren zwei.

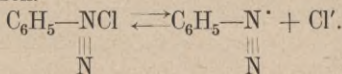
Bei den Diazoverbindungen sind zwei strukturell verschiedene Typen zu unterscheiden:

1. Verbindungen mit der Formel $\text{Ar}-\text{N}-\text{X}$ „Diazoniumverbindungen“,



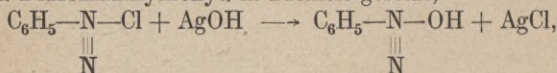
2. Verbindungen mit der Formel $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{X}$ „Diazohydrate“ bzw. „Diazotate“.

Die Verbindungen, wie sie bei der Umsetzung der primären Amine mit salpetriger Säure in saurer Lösung erhalten werden, weisen stets „Diazoniumstruktur“ auf; sie besitzen den Charakter von Salzen.

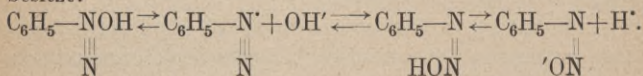


Die Endung „onium“ weist auf die Analogie der Verbindungen mit den Ammoniumsalzen hin, die gleichfalls ein koordinativ vierwertiges Stickstoffatom mit einer ionogenen Valenz enthalten.

Bei der Behandlung von Diazoniumchlorid mit Silberoxyd wird Diazoniumhydroxyd in Freiheit gesetzt,



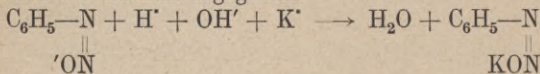
eine Verbindung, die das Ammoniumhydroxyd an Basizität wesentlich übertrifft. Angesichts dessen überrascht es zunächst, daß die Verbindung amphoterer Verhalten zeigt: Zusatz von Kalilauge führt nämlich zur Entstehung einer Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{OK}$. Diese scheinbare Unstimmigkeit ist so zu erklären, daß das stark basische Diazoniumhydroxyd in einem Gleichgewicht mit einer tautomeren Form, dem Diazohydrat, steht, das seinerseits den Charakter einer schwachen Säure besitzt:



Diazoniumhydroxyd

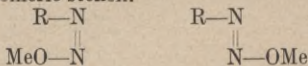
Diazohydrat

Zugabe von Alkali ($\text{K}' + \text{OH}'$) führt bei dieser Sachlage natürlich zur Salzbildung gemäß

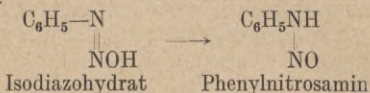


Die Auffassung der Diazotate als Verbindungen mit der Gruppierung $-\text{N}=\text{NO}-$ wird dadurch gestützt, daß sie in zwei isomeren Formen zu beobachten sind. Die Struktur $\text{R}-\underset{\text{|||}}{\text{N}}-\text{OMe}$ ließe eine

solche Isomerie unerklärt; die Konfiguration $-\text{N}=\text{N}-\text{OMe}$ läßt dagegen zwei Isomere voraussehen, die zueinander im Verhältnis einer cis-trans-Isomerie stehen.



Dem im Tautomeriegleichgewicht mit Diazoniumhydroxyd stehenden Diazohydrat sowie dem primär entstehenden Diazotat wird die Syn-Form, dem durch spontane Umlagerung unter Energieabgabe entstehenden Isodiazotat wird die Anti-Form zugeschrieben. Mittels verdünnter Säure läßt sich aus Isodiazotat das Isodiazohydrat in Freiheit setzen; dieses lagert sich spontan zu Phenylnitrosamin um:

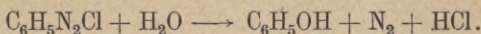


Umsetzungen der Diazoniumsalze.

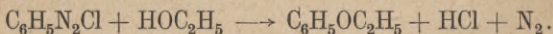
In kristallinem Zustand sind die Diazoniumsalze sehr explosiv; einer Isolierung in festem Zustand bedarf es indessen zumeist nicht, weil die Verbindungen fast stets nur als Zwischenprodukte dienen. Die Umsetzungen, die sich mit den Diazoniumsalzen durchführen lassen, sind außerordentlich vielfältig.

Reaktionen, die unter Abspaltung des Stickstoffs vor sich gehen:

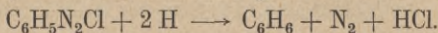
1. Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl findet beim Erwärmen der wässerigen Lösung der Diazoniumsalze statt:



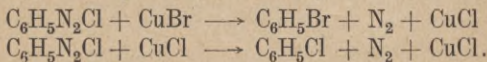
2. Ersatz durch Alkoxyl vollzieht sich analog beim Erwärmen mit Alkohol:



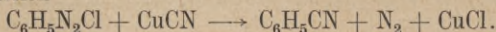
3. Ersatz durch Wasserstoff läßt sich durch Reduktionsmittel, wie z. B. Stannitlösung, erreichen:



4. Ersatz durch Halogen erfolgt bei Behandlung des Diazoniumsalzes mit dem betreffenden Halogenid einwertigen Kupfers („Sandmeyersche Reaktion“).



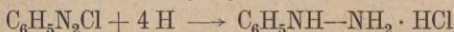
5. Ersatz durch die Zyangruppe findet bei Einwirkung von Cuprozyanid (gelöst in Zyankalium) statt und führt zu Nitrilen



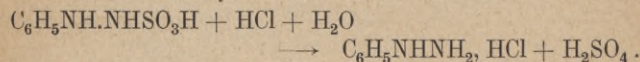
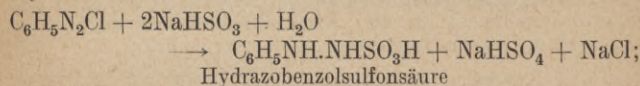
Nach dem Gesagten gelingt es mit Hilfe der Diazoniumverbindungen, ausgehend von Aminen (indirekt also von Nitroverbindungen bzw. Kohlenwasserstoffen) folgende Produkte darzustellen: Phenole, Äther, Kohlenwasserstoffe, Halogenide, Nitrile (bzw. Karbonsäuren).

Reaktionen, bei denen der Stickstoff im Molekül verbleibt:

1. Reduktion zu Arylhydrazin

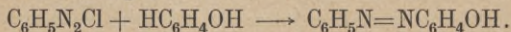


läßt sich am besten mittels salzsaurer Zinnchlorürlösung oder durch Behandeln mit Bisulfit und Spalten der gebildeten Hydrazobenzolsulfonsäure mit Salzsäure durchführen:

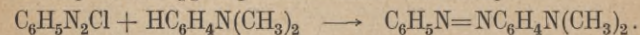


2. Kupplungsreaktionen.

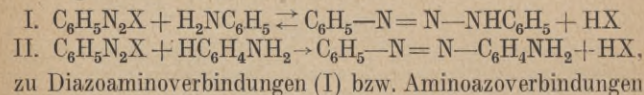
Mit Phenolen erfolgt in alkalischer Lösung Bildung von Oxyazoverbindungen



Mit tertiären aromatischen Aminen in schwach saurer Lösung tritt Kupplung zu Aminoazoverbindungen ein

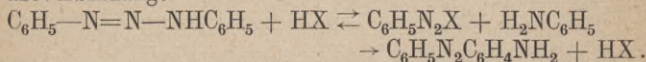


Bei primären und sekundären Aminen in schwach saurer Lösung konkurrieren die Reaktionen



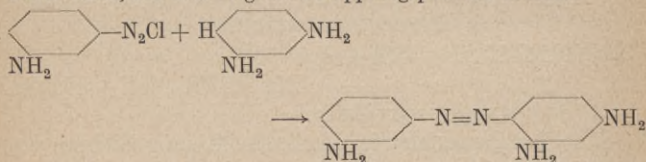
zu Diazoaminoverbindungen (I) bzw. Aminoazoverbindungen

(II) führend. Reaktion I ist umkehrbar, Reaktion II nicht; beim Stehen des Reaktionsgemisches in der Kälte verwandelt sich daher die Diazoaminoverbindung allmählich in die Aminoazoverbindung:

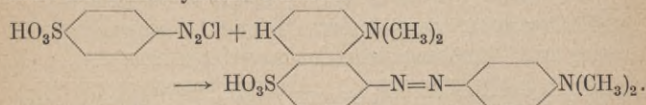


Die Oxyazo- und Aminoazoverbindungen sind Repräsentanten der wichtigen Klasse der Azofarbstoffe. Die Methode der Kupplung läßt außerordentlich viele Variationen zu, denn es können die verschiedensten Diazoniumsalze mit den verschiedensten aromatischen Aminen, Phenolen oder Substitutionsprodukten derselben gekuppelt werden. Ist die p-Stelle der Amino- oder Oxygruppe besetzt, so tritt Kupplung in o-Stellung ein. Zuweilen werden Moleküle in p- und o-Stellung substituiert, so daß Tetrazoverbindungen entstehen.

Bismarckbraun entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf m-Phenylendiamin; es ist ein Gemisch von verschiedenen Farbstoffen, das u. a. folgendes Kupplungsprodukt enthält:



Helianthin wird durch Kupplung von diazotierter Sulfanilsäure mit Dimethylanilin erhalten:

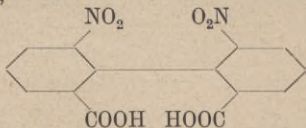


Die freie Säure ist gelb, das Natriumsalz rot; das Salz wird als Indikator („Methylorange“) in der Azidimetrie verwendet.

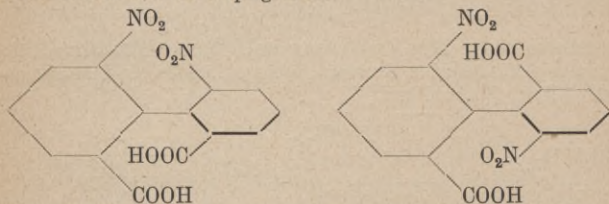
Diphenylderivate.

Diphenyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_5$, kann durch direkte Kondensation zweier Benzolringe nach der Wurtzchen Methode durch Einwirkung von Natrium auf Brombenzol dargestellt werden. Es bildet sich

pyrogen auch unmittelbar aus Benzol (beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch glühende Röhren). Das p-Diaminoderivat des Diphenyls, Benzidin, entsteht, wie bereits besprochen, durch spontane Umlagerung von Hydrazobenzol bei geeigneter Wasserstoffionenkonzentration. Bei einigen Diphenylderivaten, z. B. bei der 6,6'-Dinitrodiphenylsäure,



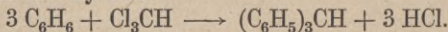
ist eine eigentümliche Art von Isomerie bekannt: sie lassen sich in optische Antipoden spalten, ohne daß asymmetrische Kohlenstoffatome vorliegen. Der Grund ist in einer durch die „Sperrigkeit“ der in den o-Stellungen befindlichen Liganden verursachten Aufhebung der freien Drehbarkeit zu suchen. Unterstellt man nämlich, daß die Nitrogruppen und Karboxylgruppen der Diphenylsäure nicht aneinander vorbeigedreht werden können, so sind, wie sofort ersichtlich, für das Molekül der Säure zwei räumlich verschiedene, nicht miteinander deckbare Konfigurationen möglich, die sich zueinander verhalten wie Bild und Spiegelbild:



(Der linke Ring jeder der beiden Figuren ist in der Papierebene liegend, der rechte senkrecht zu ihr zu denken).

Triphenylmethanderivate.

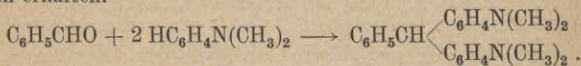
Triphenylmethan, $(C_6H_5)_3CH$, wird erhalten durch Kondensation von Chloroform mit Benzol mittels Aluminiumchlorid als Katalysator:



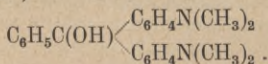
Durch Oxydationsmittel wie Bleidioxid wird Triphenylmethan leicht in Triphenylkarbinol $(C_6H_5)_3COH$ verwandelt.

Derivate des Triphenylkarbinols, die an den p-Stellen zum Methankohlenstoffatom Aminogruppen oder Hydroxylreste tragen, besitzen als Muttersubstanzen einer besonderen Klasse von Farbstoffen, der Triphenylmethanfarbstoffe, Interesse. Praktisch geschieht die Darstellung dieser Verbindungen nicht durch nachträgliche Einführung der genannten Substituenten, sondern in der Weise, daß von vornherein entsprechend substituierte Komponenten miteinander kondensiert werden.

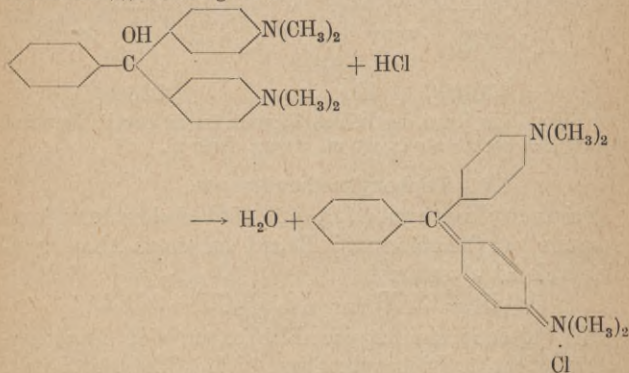
Malachitgrün. Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Dimethylanilin und Zinkchlorid wird Tetramethyldiaminotriphenylmethan erhalten.



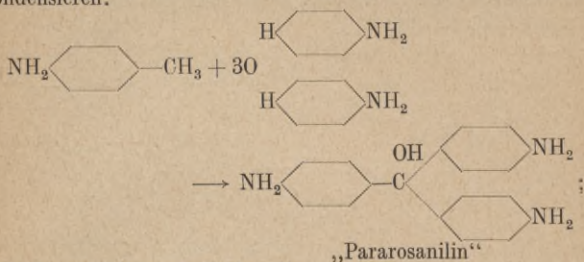
Die Verbindung ist farblos („Leukomalachitgrün“). Gelinde Oxydation überführt in das entsprechende gleichfalls farblose Karbinol („Malachitgrünbase“)



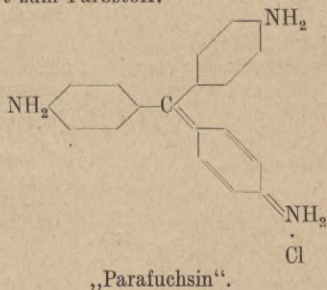
Mit Säuren bildet diese Verbindung unter Wasseraustritt und Umlagerung des benzoiden Systems in ein chinoides ein intensiv gefärbtes Salz, „Malachitgrün“.



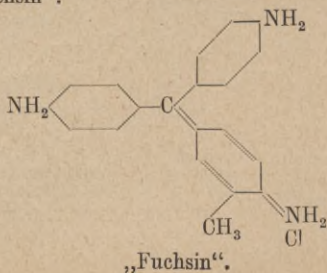
p-Fuchsin. Durch geeignete Oxydationsmittel lassen sich zwei Moleküle Anilin mit einem Molekül p-Toluidin folgendermaßen kondensieren:



Salzbildung führt zum Farbstoff:

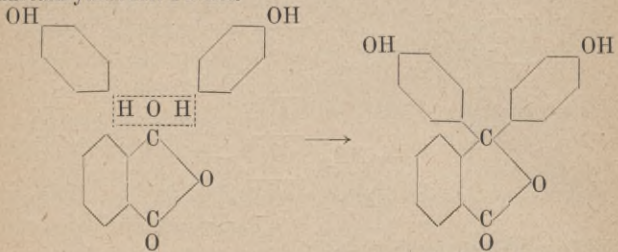


Fuchsin. Bei oxydativer Kondensation von je einem Molekül Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin wird in analoger Reaktion „Rosanilin“ gebildet, wobei das zentrale Methankohlenstoffatom vom p-Toluidin gestellt wird; das salzsaure Salz des Rosanilins führt den Namen „Fuchsin“:



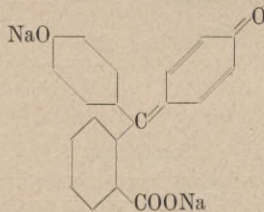
Von der *o*-Karbonsäure des Triphenylmethans leiten sich die „Phthaleine“ ab.

Phenolphthalein entsteht durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Phenol.

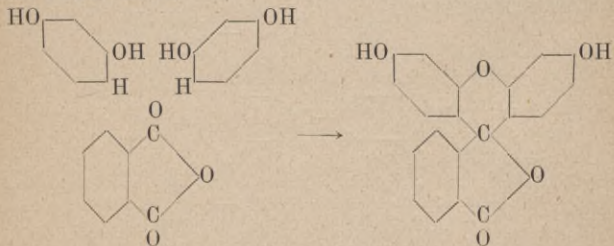


Phenolphthalein

Die Verbindung ist farblos, besitzt auf Grund der phenolischen Hydroxylgruppen Säurecharakter und löst sich in Alkalien mit roter Farbe; das Auftreten der Farbe ist auf die Sprengung des Anhydridringes und Ausbildung eines chinoiden Systems zurückzuführen.

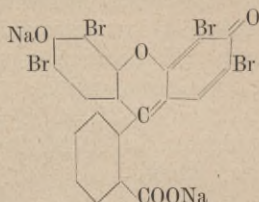


Bei der Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Resorzin entsteht Fluoreszein



In alkalischer Lösung zeigt Fluoreszein intensive gelbgrüne Fluoreszenz.

Das Natriumsalz des Tetrabromfluoreszeins führt den Namen Eosin.



Die Triphenylmethanfarbstoffe¹⁾ zeichnen sich durch große Leuchtkraft aus, sind jedoch nicht sehr lichtecht.

Farbe und chemische Konstitution organischer Verbindungen; Vorgänge beim Färben.

Farbig erscheinen bekanntlich alle diejenigen Stoffe, die im sichtbaren Teil des Spektrums Licht selektiv absorbieren; die in Erscheinung tretenden Farben sind komplementär zu den absorbierten Spektralbereichen:

Farbe	Absorption
grüngelb	violett
gelb	indigoblau
orangerot	zyanblau
rot	blaugrün
purpur	grün
violett	grüngelb
indigoblau	gelb
zyanblau	orangerot
blaugrün	rot
grün	purpur

¹⁾ Über organische Farbstoffe im allgemeinen: G. Kränzlein, Werden, Sein und Vergehen der künstl. organischen Farbstoffe. Stuttgart 1935. G. Schiemann, Die Chemie der natürlichen und künstlichen organischen Farbstoffe. Leipzig 1936.

Es ist eine allgemeine Erfahrung, daß unter den organischen Verbindungen die Gesättigten keinerlei Farbe zeigen; ihr Absorptionsbereich liegt außerhalb des sichtbaren Teils des Spektrums im Ultraviolett. Einführung ungesättigter Gruppen verschiebt den Absorptionsbereich stets zum sichtbaren Gebiet hin, wenn auch nicht immer bis in das sichtbare Gebiet hinein. Derartige Gruppen werden „Chromophore“ genannt. Zu ihnen gehören $C=C$, $C=O$, $C=S$, $C=N$, $N=N$, $C-N=O$. Verbindungen, die solche Gruppen enthalten, werden „Chromogene“ genannt.

Ein Chromophor, der für sich allein nicht imstande ist, die Absorption ganz bis ins Sichtbare zu verschieben und dadurch Farbe hervorzurufen, wird in seiner Wirkung unterstützt entweder dadurch, daß ein zweiter Chromophor mit dem ersten konjugiert wird (siehe S. 28) oder auch durch den Eintritt gewisser Gruppen, die als Verstärker wirken, ohne selber Chromophore zu sein: die Aminogruppe und die Hydroxylgruppe; diese werden „Auxochrome“ genannt.

Farbe ist also an das Vorhandensein von Chromophoren oder Chromophoren + Auxochromen geknüpft.

Ob ein Farbstoff auf dem zu färbenden Gewebe haftet, hängt naturgemäß von der chemischen Natur seiner selbst wie der des Substrates ab. Als anzufärbendes Textilmaterial kommt in Betracht:

a) Die pflanzliche Faser (Baumwolle, Hanf, Flachs, Jute); sie besteht aus Zellulose, einem chemisch neutralen Stoff. Als künstlich geformte Zellulose gehört hierher auch die Kunstseide. Eine chemische Bindung mit den schwachen Säuren bzw. Basen, wie sie die Farbstoffe im allgemeinen darstellen, ist hier nicht zu erwarten. Das Haften der Farbstoffe dürfte in diesem Fall lediglich auf Adsorption beruhen.

b) Die tierische Faser (Wolle und Seide); sie besteht aus Eiweiß. Da Eiweiß sowohl als Säure wie als Base fungieren

kann, ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß eine chemische Bindung des (basischen oder sauren) Farbstoffs durch Salzbildung erfolgt. In der Tat läßt sich Wolle und Seide wesentlich leichter anfärben als Zellulose.

Drei Behelfsmittel sind es vor allem, die zum Fixieren von Farbstoffen auf der Faser zu Gebote stehen, wenn ein befriedigendes direktes Haften nicht zu erzielen ist: die Beize, die Verküpfung, das Entwicklungsverfahren.

Das Beizen besteht in einer Tränkung des Gewebes mit schwachen Basen, wie Eisen-, Aluminium-, Chrom-, Zinnsalzhydrolysaten, die einerseits auf der Faser fest haften, andererseits saure Farbstoffe unter Bildung von „Lacken“ chemisch zu binden und in dieser Weise mittelbar auf die Faser zu heften vermögen. Beizung mit Tannin (sauer) ermöglicht auch basischen Farbstoffen das „Aufziehen“. Das Beizverfahren ist in erster Linie für die nur ausnahmsweise direkt anfärbbare Baumwolle wichtig; aber auch Wolle und Seide werden häufig gebeizt (Beispiele für Beizfarbstoffe: Alizarin, Flavone).

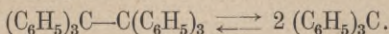
Die Verküpfung. Es gibt unlösliche und deshalb direkt nicht verwertbare Farbstoffe, die durch Reduktion löslich werden, „Küpenfarbstoffe“. Das Gewebe wird mit der Lösung, „Küpe“, getränkt und dann dem Luftsauerstoff ausgesetzt, so daß Regeneration des Farbstoffs unter Ausfällung auf der Faser erfolgt. Beispiele: Indigo, Indanthren.

Entwicklungsverfahren. Manche Azofarbstoffe lassen sich vorteilhaft unmittelbar auf der Faser erzeugen, und zwar entweder so, daß man nur die Kupplung der fertigen Diazoniumverbindungen auf der Faser vornimmt oder so, daß schon die Diazotierung auf der Faser durchgeführt wird.

Freie Radikale.

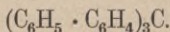
Läßt man Zink oder Kupfer unter Luftausschluß auf eine benzolische Lösung von Triphenylchlormethan einwirken, so

erhält man eine Lösung, die neben dem zu erwartenden Hexaphenyläthan in geringer Menge freies Triphenylmethyl, also eine Verbindung mit dreiwertigem Kohlenstoff, enthält. Hexaphenyläthan ist farblos, Triphenylmethyl besitzt intensiv gelbe Farbe. Zwischen den beiden Stoffen besteht ein Gleichgewicht:

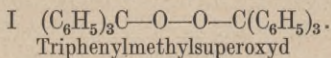


Nach dem Massenwirkungsgesetz muß sich dieses Gleichgewicht bei wachsender Verdünnung zugunsten des Triphenylmethyls verschieben. Daß dies wirklich der Fall ist, konnte durch Messung der molaren Extinktion (die relative Farbtiefe wächst infolge Zunahme der farbigen Moleküle mit zunehmender Verdünnung) und durch Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes (es nimmt mit steigender Verdünnung infolge Vermehrung der Dissoziationsstücke ab) eindeutig nachgewiesen werden.

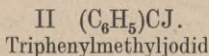
Die Ursache der Dissoziation ist in einer Schwächung der Äthanbindung durch die Häufung der aromatischen Reste zu suchen. Ist die „Belastung“ der beiden Äthankohlenstoffatome durch noch weitere Häufung von Arylgruppen gesteigert, so wird das Gleichgewicht mehr und mehr zugunsten des Dissoziationsproduktes verschoben. Dreifach phenyliertes Triphenylmethyl (Tribiphenylmethyl) existiert nur monomolekular:



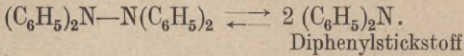
An der Luft nehmen die freien Radikale Sauerstoff auf und gehen in (farblose) Superoxyde über (I)



Jodlösung entfärben sie unter Bildung der Jodide (II).



Auch organische Verbindungen mit freier Stickstoffvalenz sind bekannt: Teträphenylhydrazin unterliegt ähnlich dem Hexaphenyläthan einer teilweisen Spaltung in freien Diphenylstickstoff:



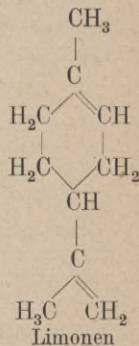
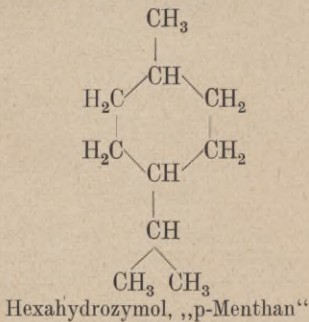
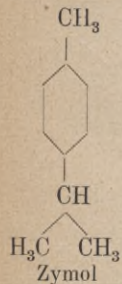
Gleich den Triarylmethylradikalen besitzen auch die Diphenylstickstoffradikale intensive Farbe.

Hydroaromatische Verbindungen.

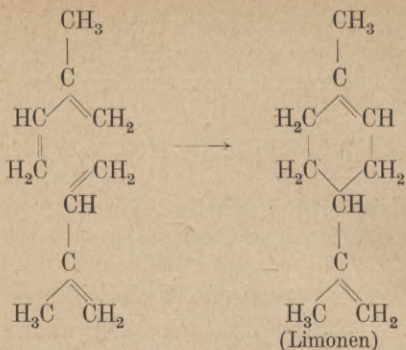
Von den Verbindungen, die teilweise hydrierte oder gänzlich hydrierte Benzolringe enthalten, besitzt eine große Anzahl Interesse wegen ihres Vorkommens in der belebten Natur.

In pflanzlichen Produkten finden sich auffallend häufig Verbindungen, die das Skelett des p-Methyl-isopropylbenzols, des „Zymols“, aufweisen. Sie werden unter der Bezeichnung „Terpene“ zusammengefaßt.

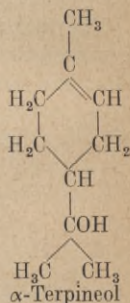
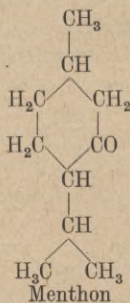
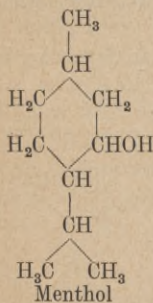
Bezugsobjekt für die systematische Nomenklatur der Terpene ist das Hexahydrozymol oder p-Menthan.



Gleich vielen anderen Stoffen (vgl. S. 30, 46) werden die Terpene in der Natur aus Isoprenmolekülen aufgebaut; z. B.:

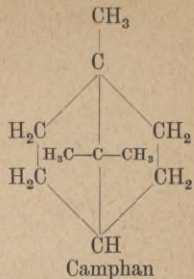
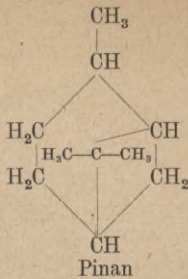
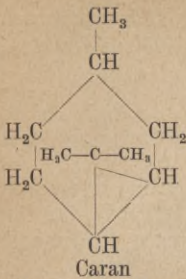


Die Mannigfaltigkeit der Terpene ist außerordentlich groß; außer den Kohlenwasserstoffen kommen auch (gesättigte und ungesättigte) Alkohole, Aldehyde und Ketone solchen Baues vor, z. B.:

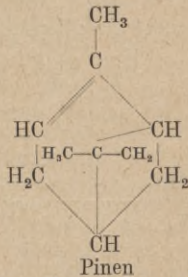


Menthol ist der Hauptbestandteil des Pfefferminzöls; es wird medizinisch als Antiseptikum verwendet. Das dem Menthol entsprechende Keton heißt *Menthon*; es ist gleichfalls im Pfefferminzöl enthalten.

Vom Menthan leiten sich außer den einfachen Terpenen auch bicyklische Terpene ab, in denen die Isopropylgruppe nicht endständig frei, sondern in eigenartiger Weise am Hexanring doppelt verankert ist. Die Brücke kann auf dreierlei Art geschlagen sein:

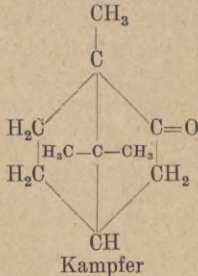


Ein Derivat des Pinans, das Pinen, ist ein Hauptbestandteil des Terpentins.

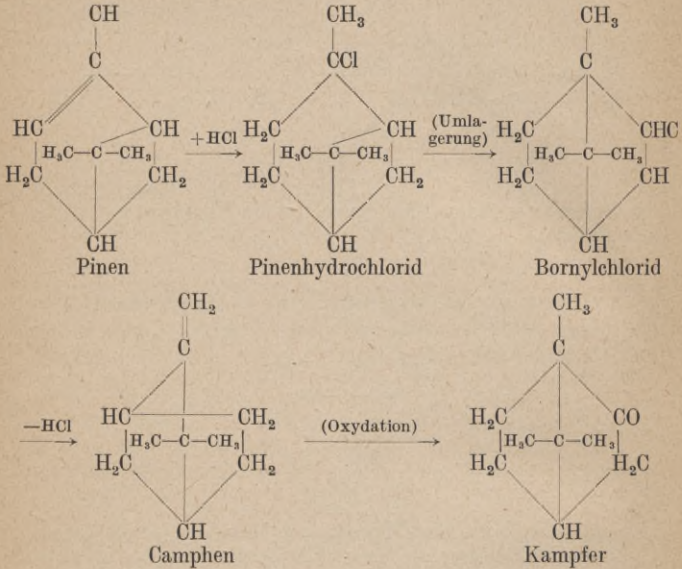


Terpentinöl wird aus dem Harzsaff von Koniferen durch Wasserdampfdestillation gewonnen. Der verbleibende Rückstand ist Kolophonium. Terpentinöl ist ein Lösungsmittel für Harze und wird zur Herstellung von Lacken und Firnissen verwendet.

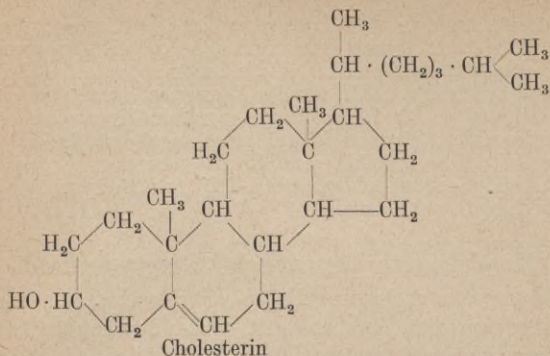
Kampfer ist ein Ketoderivat des Camphans.



Er wird als Naturprodukt gewonnen aus dem Holz des Kampferbaums, ferner künstlich dargestellt aus Pinen auf dem Weg über Bornylechlorid und Isoborneol.

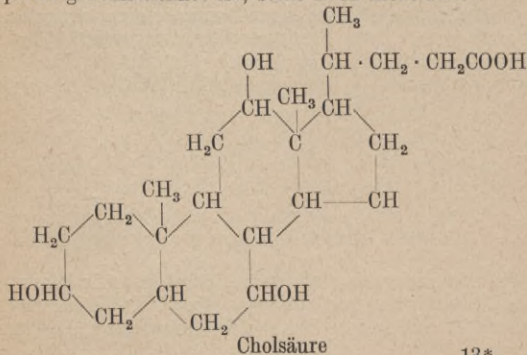


Ein und dasselbe polyzyklische hydroaromatische System, das Ringskelett des Zyklopentenophenanthrens, weist eine Anzahl biologisch höchst wichtiger Stoffe auf, die in ihren physiologischen Funktionen teilweise sehr verschieden sind. Es gehören zu diesen Stoffen Sterine, Gallensäuren, Sexualhormone.



Cholesterin ist ein in allen tierischen Organen zu findender, offenbar lebenswichtiger Stoff. Eine der Eigenschaften des Cholesterins ist die Fähigkeit, Gifte, die den roten Blutkörperchen den Farbstoff entziehen, durch Bildung von Doppelverbindungen unschädlich zu machen (antihämolytische Wirkung). Die Auffindung des Cholesterins als Bestandteil der Gallensteine hat den Anlaß für den Namen gegeben ($\chiολή$ = Galle, $\sigmaτερός$ = fest).

Dem Cholesterin steht chemisch das Ergosterin, eine gleichfalls universell verbreitete Verbindung, nahe. Bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht geht Ergosterin in das antirachitische Vitamin D_2 über. Ob die biologische Bedeutung des Ergosterins für den Organismus mit seiner Funktion als antirachitisches „Provitamin“ erschöpfend gekennzeichnet ist, steht noch nicht fest.



Durch Abspaltung von 3 C-Atomen aus der Seitenkette des Cholesterins und durch Eintritt von Hydroxylen in die Ringsysteme leiten sich von Cholesterin die Gallensäuren ab, denen es obliegt, in Wasser unlösliche Stoffe für die Resorption durch den Darm löslich zu machen. Cholsäure ist die mengenmäßig gewöhnlichste der Gallensäuren. Sie wird in der Säugetiergalle produziert und in der Gallenblase, amidartig an Eiweiß gebunden, gespeichert.

Auch die Keimdrüsenhormone (S. 216) sind Derivate hydrierter Zyklopentenophenanthrens.

Kondensierte aromatische Ringsysteme.

Systeme aus mehreren Ringen mit gemeinsamen Ringgliedern nennt man „kondensiert“. Unter den kondensierten Systemen, die aus Benzolringen bestehen, sind die wichtigsten Naphthalin, Anthrazen, Phenanthren.



Naphthalin



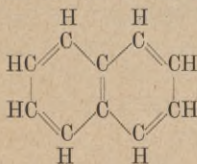
Anthrazen



Phenanthren

Die drei Verbindungen finden sich — pyrogen gebildet — in höhersiedenden Fraktionen des Steinkohlenteers.

Naphthalin besitzt ganz den Charakter eines aromatischen Kohlenwasserstoffs. Sein Strukturschema entspricht dem der Kekulé'schen Benzolformel. Gewöhnlich wird für das Naphthalin — wie für das Benzol — ein vereinfachtes Formelbild benützt.



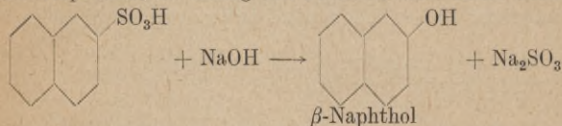
Naphthalin kristallisiert in glitzernden Blättchen, ist in Wasser unlöslich und besitzt charakteristischen Geruch. Es findet als Ausgangsmaterial für zahlreiche Farbstoffe Verwendung. Die Anzahl

der möglichen Isomeren läßt sich in einfacher Weise aus dem Formelbild ableiten; es sind 2 isomere Monosubstitutionsprodukte, 10 Disubstitutionsprodukte bei gleichen, 14 bei ungleichen Substituenten möglich usw. Bei der Benennung der einfacheren Derivate des Naphthalins wird die Stellung der Kohlenstoffatome 1, 4, 5, 8 häufig als α -Stellung, die der Kohlenstoffatome 2, 3, 6, 7 als β -Stellung bezeichnet.

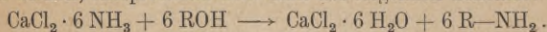
Bei der Einwirkung konzentrierter Salpetersäure erfolgt Nitrierung in α -Stellung.

Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure erfolgt Bildung von α - und β -Naphthalinsulfosäure; je nach der Reaktionstemperatur ist das eine oder das andere der beiden Isomeren Hauptprodukt.

Durch Kalischmelze erhält man aus den beiden Sulfosäuren die beiden Naphthole, die analog den Phenolen saure Natur besitzen.



Die Hydroxylgruppe in den Naphtholen ist auffallend leicht zu ersetzen: Erhitzen mit Ammoniak bei Gegenwart wasserabspaltender Mittel liefert α - und β -Naphthylamin. Technisch verwendet man „Chlorzinkammoniak“ oder „Chlorkalziumammoniak“, die, geschmolzen mit Naphthol, gleichzeitig dehydratisierend und aminierend wirken, entsprechend dem Sinn des folgenden Schemas:



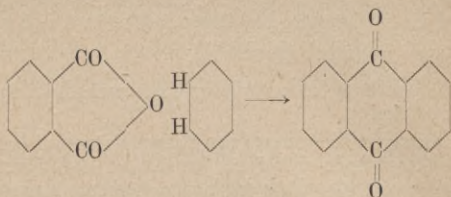
Die Naphthylamine sind normal diazotierbar und finden zur Herstellung vieler Farbstoffe Verwendung.

Additionsreaktionen ist das Naphthalin etwas leichter zugänglich als Benzol; so wird naszierender Wasserstoff ziemlich leicht addiert. Tetrahydronaphthalin („Tetralin“) und Dekahydronaphthalin („Dekalin“), aus Naphthalin in technischem Maßstab durch Hydrierung unter Druck mittels Nickel als Katalysator hergestellt, werden als Lösungsmittel und als Motorantriebstoff verwendet.

Anthrazen, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, ist als Ausgangsmaterial für die Fabrikation der Alizarin- und Indanthrenfarbstoffe wichtig.

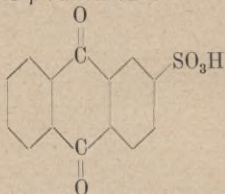


Durch Oxydation des Anthrazens wird Anthrachinon erhalten. Dieses wird in technischem Maßstab auch hergestellt aus Phthalsäureanhydrid und Benzol mittels Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel.



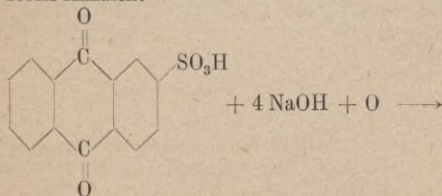
Die typischen Chinoneigenschaften, wie leichte Reduzierbarkeit zum Hydrochinonderivat, Flüchtigkeit, stechender Geruch, fehlen beim Anthrachinon; die Verbindung gleicht eher einem gewöhnlichen Diketon.

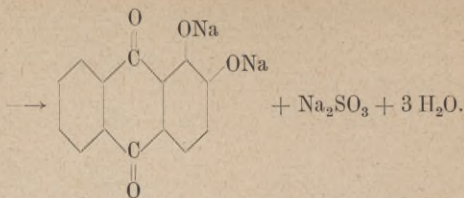
Behandlung des Anthrachinons mit rauchender Schwefelsäure führt zur Anthrachinon- β -sulfonsäure.



Anthrachinon- β -sulfonsäure.

Bei der Alkalischmelze wird die Sulfogruppe dieser Verbindung in gewöhnlicher Weise durch Hydroxyl ersetzt; auffallenderweise tritt — schon unter dem Einfluß von Luftsauerstoff — bei dieser Gelegenheit gleichzeitig Oxydation in der Nachbarstellung ein. Die entstehende Verbindung ist das Natriumsalz des wichtigen Farbstoffs Alizarin:



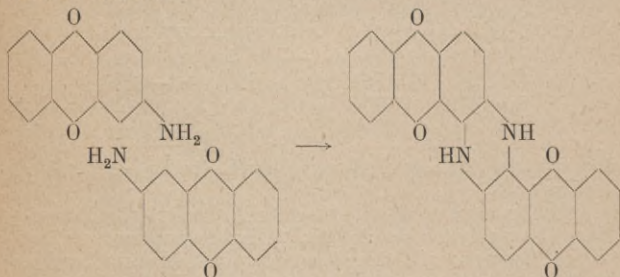


Der Farbstoff selbst, eine kristalline, rote, in Wasser sehr wenig lösliche Verbindung, wird aus der löslichen violettfarbigen Natriumverbindung durch Ansäuern erhalten.

Alizarin findet sich als Glukosid in der Krappwurzel und wurde bis zur Einführung der synthetischen Darstellung in großem Maßstab aus diesem Material fabrikmäßig hergestellt.

Unmittelbar haftet der Farbstoff Alizarin nicht auf der Faser; seine Verwendung geschieht in der Weise, daß das Gewebe zunächst mit gewissen Metalloxyden (hydrolysiertem Aluminiumazetat, Eisenazetat u. a.) „gebeizt“ wird (s. S. 189). Dann wird das Gewebe in Alizarinlösung getaucht, dabei bilden die Metalloxyde mit dem Alizarin intensivfarbige Verbindungen, die sogenannten Krapplacke, und fixieren das Alizarin auf der Faser. Eisenverbindungen geben violette, Zinn- und Aluminiumverbindungen rote Lacke.

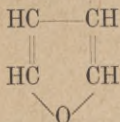
Aus 2-Aminoanthrachinon entsteht beim Erhitzen mit Ätzkali Indanthrenblau:



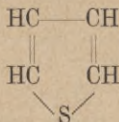
Indanthrenblau, ein Küpenfarbstoff, ist durch vorzügliche Lichtechtheit ausgezeichnet. Die große Bedeutung solcher Echtheit hat Anlaß gegeben, ein Sortiment gleichmäßig hochwertiger Küpenfarbstoffe (auch solcher, die im chemischen Bau mit Indanthrenblau nicht verwandt sind), als „Indanthrenfarben“ zu bezeichnen.

Heterozyklische Verbindungen.

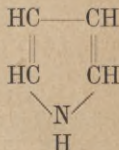
Unter den heterozyklischen Verbindungen mit 5 Ringgliedern sind die wichtigsten:



Furan

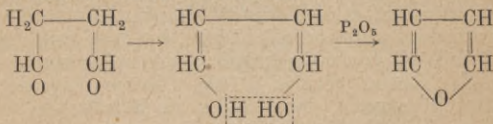


Thiophen



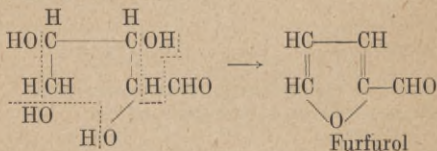
Pyrrol

Furan kann synthetisch dargestellt werden durch Behandeln von Succinaldehyd mit Phosphorpentoxyd. Der Dialdehyd reagiert hierbei vermutlich in seiner Enolform:



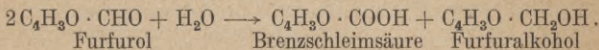
Verwendung von 1,4-Diketonen anstatt des Dialdehyds läßt zu 2,5-disubstituierten Furanen gelangen.

„Furfurol“, der Aldehyd des Furans, entsteht bei der Einwirkung von Säuren auf Pentosen:



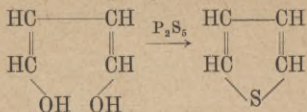
Präparativ geschieht die Gewinnung durch Destillation von Kleie mit Salzsäure.

Mit Anilinchlorhydrat erfolgt — unter Aufspaltung des Ringes — Bildung einer violetten Verbindung. („Furfurolreaktion“ als Nachweis von Pentosen.) Bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge findet Cannizzarische Umlagerung zu Furfuralkohol und Brenzschleimsäure statt.



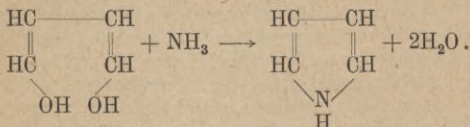
Thiophen und Homologe lassen sich u. a. nach einer Methode

darstellen, die der von Furan entspricht. Man setzt Succinaldehyd bzw. 1,4 Diketone mit Phosphorpentasulfid um:



Thiophen findet sich im Steinkohlenteer. Es gleicht in seinen physikalischen Eigenschaften auffallend dem Benzol. Benzol, das nicht ganz besonders sorgfältig gereinigt ist, enthält daher häufig geringe Mengen von Thiophen als Verunreinigung.

Pyrrol, gleich dem Furan und Thiophen eine farblose Flüssigkeit, kann wie diese aus Succinaldehyd dargestellt werden:

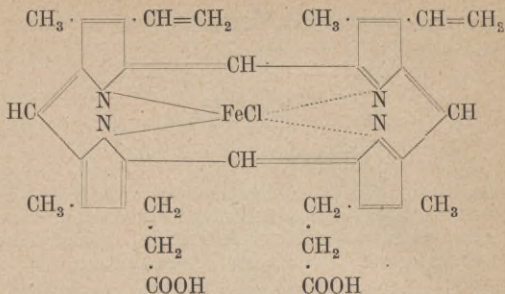


Als analytischer Nachweis für Pyrrol und seine Derivate kann die Rotfärbung dienen, welche die Dämpfe auf einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan hervorbringen.

Pyrrol ist Bestandteil des Blutfarbstoffs, des Chlorophylls, des Eiweiß, einiger Alkaloide.

Hämoglobin, der Farbstoff der roten Blutkörperchen, besteht aus einer Farbkomponente, dem Hämochromogen, und einer Eiweißkomponente, dem Globin, die chemisch — vermutlich komplexartig — miteinander verknüpft sind. Bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf Hämoglobin erfolgt Abspaltung des Hämochromogens, gleichzeitig jedoch Oxydation des im Hämochromogen vorhandenen zweiwertigen Eisens zum dreiwertigen. Diese Verbindung führt den Namen Hämatin. Das salzsaure Salz des Hämatins heißt Hämin; präparativ läßt es sich aus Blut durch Eindampfen mit kochsalzhaltigem Eisessig darstellen („Teichmannsche Kristalle“). Durch Oxydation von Hämoglobin erhält man Methämoglobin.

Die Konstitution des Hämins wird durch folgendes Formelbild wiedergegeben:



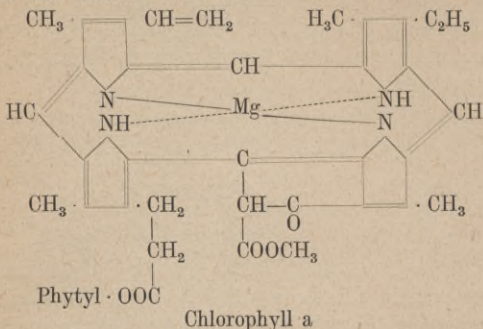
Es liegen im Hämin, und damit auch im biologisch maßgeblichen Hämochromogen, vier substituierte Pyrrolringe vor, die miteinander durch vier Methingruppen (CH) verknüpft sind, und die ein Atom Eisen gebunden halten. Das Hämoglobin erfüllt biologisch die Funktion, als Transportmittel dem Gewebe den zur Zellatmung nötigen Sauerstoff zuzuführen. Hämoglobin vermag nämlich Sauerstoff in lockerer, molekularer Bindung reversibel zu binden. Es wird dabei pro Eisenatom ein Molekül Sauerstoff aufgenommen (Übergang in Oxyhämoglobin), jedoch ohne daß sich ein Wertigkeitswechsel des Eisens vollzieht. Aufnahme und Abgabe des Sauerstoffs wird durch die jeweils herrschende Sauerstofftension geregelt; in dem die Lunge verlassenden arteriellen Blut ist die Sauerstoffspannung hoch (Partialdruck des Sauerstoffs der Luft bekanntlich etwa 100 mm Hg), an den Orten der Zellatmung dagegen klein, evtl. gleich Null. Daher geben die Erythrozyten hier Sauerstoff ab, dort nehmen sie ihn auf. Noch leichter als Sauerstoff wird vom Hämoglobin Kohlenoxyd gebunden. Die Erscheinung der Kohlenoxydvergiftung beruht darauf, daß die Anfuhr des Sauerstoffs zu den Zellen durch Beschlagnahme des Transportmittels Hämoglobin von seiten des Kohlenoxyds unterbunden wird.

Die Globine sind artspezifisch, der Farbstoffanteil dagegen scheint bei den verschiedenen Tierarten identisch zu sein.

Bei manchen Wirbellosen (Mollusken, Krustaceen) spielt an Stelle des eisenhaltigen Hämoglobins eine kupferhaltige Verbindung, das Hämocyjanin, die Rolle des Sauerstoffträgers.

Chlorophyll weist ein dem Hämin sehr ähnliches Bauprinzip auf; es ist jedoch nicht mit einer Eiweißkomponente verknüpft, sondern esterartig mit Phytol (S. 30) und Methylalkohol verbunden und enthält anstatt des Eisens Magnesium. Die meisten Pflanzen

enthalten zwei Arten von Chlorophyll. Diese stehen einander chemisch sehr nahe.



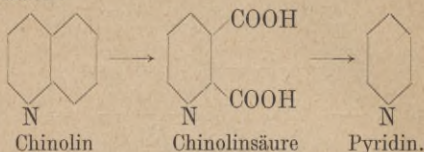
Das Chlorophyll wirkt bekanntlich bei der Assimilation der Kohlensäure mit. Worin seine Leistung besteht, ist im einzelnen — im Gegensatz zu der Sachlage beim Hämoglobin — ungeklärt. Mit Hilfe von Chlorophyll *in vitro* Kohlensäure zu assimilieren, ist bis jetzt nicht geglückt.

Strukturähnlichkeit mit den Pyrrolfarbstoffen besitzt eine Klasse blauer und grüner technischer Farbstoffe, die Gruppe der Phthalozyanine, die sich durch ganz besondere färberische Echtheit auszeichnet. Der einfachste Vertreter der Klasse entsteht beim Erhitzen von Cu(II)salzen mit Phthalsäuredinitril.

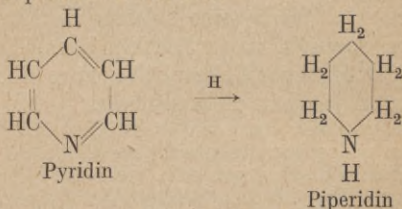
Pyridin, C_5H_5N , läßt sich aus Steinkohlenteer sowie aus dem bei der trockenen Destillation von Knochen erhältlichen „Knochenöl“ isolieren. Pyridin ist eine farblose mit Wasser mischbare Flüssigkeit von widerwärtigem Geruch. In gewissen chemischen Eigenschaften zeigt das Pyridin Ähnlichkeit mit dem Benzol: Oxydationsmitteln gegenüber ist es völlig beständig, Halogene greifen nur sehr schwer an; Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure führt zu Sulfonsäuren, mit Salpetersäure läßt sich bei geeigneten Versuchsbedingungen Nitrierung erreichen, jedoch erfolgen Sulfonierung und Nitrierung schwieriger als beim Benzol. Die chemischen Indizien sprechen dafür, daß ähnlich wie beim Benzol ein be-

sondersartiger innerer Valenzausgleich vorliegt. Meist wird, wie beim Benzol, ein vereinfachtes Formelbild benützt.

Synthetisch läßt sich Pyridin durch Oxydation von Chinolin und Destillation der erhaltenen Chinolinsäure mit Kalk gewinnen:

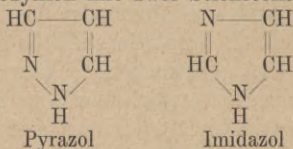


Gleich einem tertiären Amin vermag Pyridin am Stickstoffatom additiv Säuren zu binden; auch Alkyljodid kann addiert werden. Durch elektrolytische Reduktion läßt sich Pyridin in Piperidin überführen.

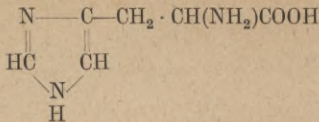


Piperidin besitzt chemisch die Eigenschaften eines sekundären Amins. In der Natur kommt es als Bestandteil des Piperins im Pfeffer vor.

Pyrazol und **Imidazol** sind zwei miteinander isomere Fünfglied-Heterozyklen mit zwei Stickstoffatomen im Ring.



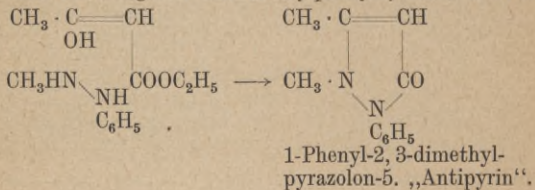
Kondensiert mit einem Sechsring ist der Imidazolring am Aufbau der Purinderivate (S. 142) beteiligt. Vom Imidazol leitet sich ferner das Histidin ab, ein Spaltprodukt der Proteine:



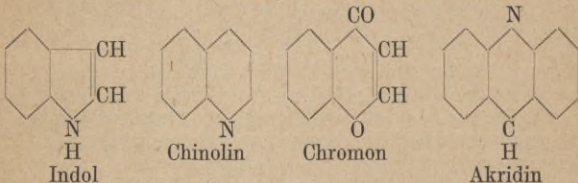
β -Imidazyl- α -aminopropionsäure, „Histidin“.

Durch Kohlensäureabspaltung entsteht aus Histidin „Histamin“ (Imidazyl-äthylamin). Die Verbindung wird pharmakologisch als Wehenmittel angewendet.

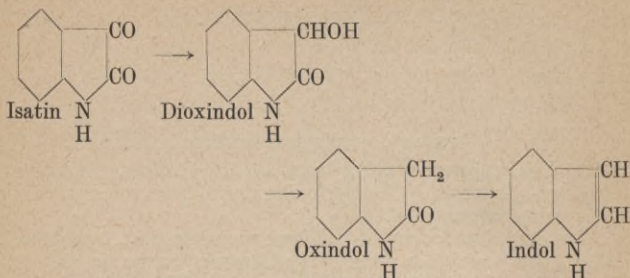
Von dem Ketoderivat eines Dihydropyrazols, des „Pyrazolins“, $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_6$, leitet sich das wichtige Medikament Antipyrin ab. Die Konstitution des Antipyrins geht aus seiner Bildung durch Kondensation von Azetessigester mit Methylphenylhydrazin hervor:



Kondensierte heterozyklische Verbindungen.

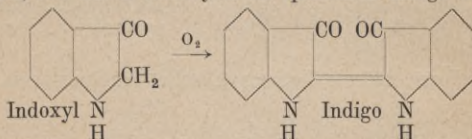


Indol. Im Indol ist ein Benzolring mit einem Pyrrolring kondensiert. In Form des Indolyl-alanins (Tryptophan) findet sich Indol als Eiweißbestandteil. Als Fäulnisprodukt tritt Indol ebenso wie das homologe Methylindol „Skatol“ in den Fäkalien auf. Ein Glukosid des Indolderivates Indoxyl, das sogenannte Indikan, findet sich in einigen Pflanzen, vor allem in der Indigopflanze. Das Indikan ist das Ausgangsprodukt, aus dem das Indol, auf dem Weg über Indigo, zum erstenmal gewonnen worden ist: Oxydation von Indigo mittels Salpetersäure führt zu Isatin; dieses läßt sich stufenweise zu Indol reduzieren

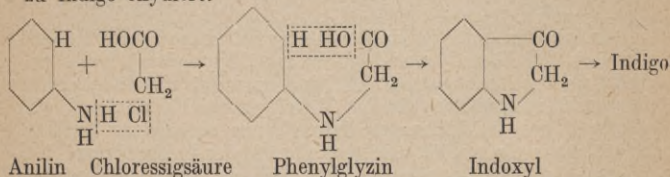


Indol zeigt nur schwach basische Eigenschaften; dagegen vermag es das H-atom der Imidogruppe gegen Kalium oder Natrium auszutauschen. In nicht ganz reinem Zustand besitzt Indol sehr widerlichen Geruch; reinst und bei hoher Verdünnung riecht es blumig.

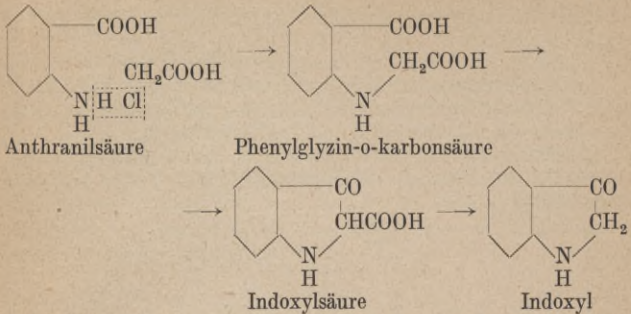
Indigo, als Farbstoff schon im Altertum bekannt, wurde früher in großen Mengen aus der Indigopflanze gewonnen. Bei der Behandlung der Blätter mit verdünnten Säuren spaltet sich aus dem Indikan Indoxyl ab, das durch Autoxydation spontan in Indigo übergeht.



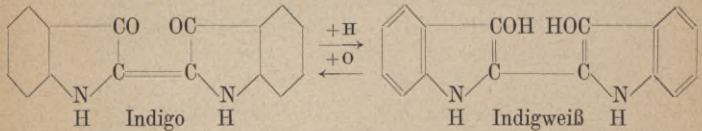
Heute wird Indigo fast ausschließlich künstlich hergestellt. Man setzt Anilin mit Chloressigsäure zu Phenylglyzin um, dieses geht bei der Alkalischemelze (vorteilhaft wird statt Natriumhydroxyd Natriumamid verwendet) in Indoxyl über, das sich, wie erwähnt, leicht zu Indigo oxydiert.



Bei einem anderen Verfahren geht man von der Anthranilsäure aus, kondensiert diese mit Chloressigsäure zu Phenylglyzinkarbonsäure und überführt durch Alkalischemelze in Indoxylsäure bzw. Indoxyl.

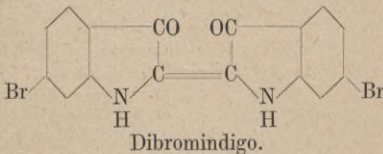


Indigo ist in Wasser unlöslich, es bedarf also eines besonderen Verfahrens, um den Farbstoff auf die Faser zu bringen. Dies geschieht durch „Verküpfung“. Indigoblau wird durch Reduktion (z. B. mittels Natriumhyposulfit, Na₂S₂O₄) in eine farblose Verbindung, Indigweiß, umgewandelt, die infolge ihrer Hydroxylgruppen phenolischen Charakters in verdünnten Alkalien löslich ist. Mit der alkalischen Lösung wird das Gewebe getränkt. Wird das Gewebe dann der Luft ausgesetzt, so oxydiert sich das aufgenommene Indigweiß zu Indigo und bleibt in dieser Form fest auf der Faser haften.



Durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure wird Indigo in eine wasserlösliche Sulfonsäure verwandelt. Diese Verbindung ist nicht lichtecht und besitzt daher nur geringe färberische Bedeutung. In der analytischen Chemie dient die Indigosulfonsäure als Reagens auf Oxydationsmittel.

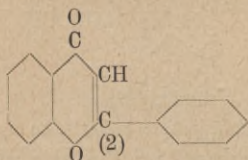
Dibromindigo ist der von altersher berühmte Purpurfarbstoff der Purpurschnecke.



Im Thioindigorot sind die beiden NH-Gruppen des Indigos durch S ersetzt.

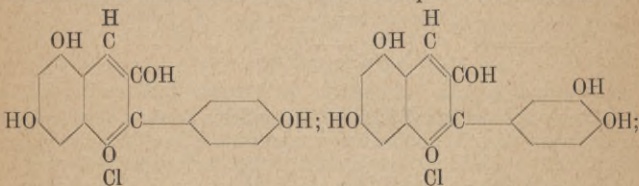
Chinolin, ein kondensiertes System eines Benzolrings mit einem Pyridinring, steht in seiner chemischen Natur dem Pyridin nahe. Es besitzt besonders deshalb Interesse, weil manche Alkaloide (s. unten) das Ringsystem des Chinolins enthalten.

Chromon ist der Grundkörper einer Reihe gelber Pflanzenfarbstoffe, der Flavone. Die Flavone leiten sich vom 2-Phenylchromon ab.



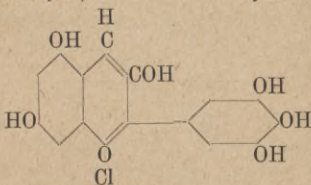
2-Phenylchromon, „Flavon“

Flavone sind gefunden worden u. a. in den gelben Blüten von Löwenmaul, Kamille, Reseda, Rittersporn. Die Flavone stehen der Hauptgruppe der Blütenfarbstoffe, den Anthozyanidinen — als Glukoside Anthozyane genannt — strukturell nahe. Die Anthozyanidine umspannen die ganze fast unerschöpfliche Skala der Blütenfarben und lassen sich trotzdem auf drei nur wenig verschiedene Formen ein und desselben Grundkörpers zurückführen.



• Pelargonidin (rot)

Zyanidin (violett)

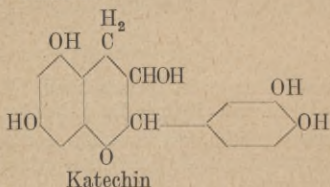


Delphinidin (purpurn)

Man betrachtet die Salze, wie aus den Formelbildern zu ersehen ist, als „Oxoniumverbindungen“ und pfllegt sie mit vierwertigem Sauerstoff zu formulieren.

Die Reichhaltigkeit der Farbnuancen des Blütenreichs bei so sparsamer Verwendung chemischer Mittel hat ihre Ursache darin, daß Salzbildung den Farbton verändert (so ist z. B. der rote Rosenfarbstoff mit dem blauen Kornblumenfarbstoff identisch), daß Mischung verschiedener Anthozyane vorliegen kann, und daß ein Schwermetallsalzgehalt des Zellsaftes die Farbe ändern kann.

Hydrierung des Zyanidins führt zum Katechin, dem Grundkörper wichtiger Gerbstoffe.



Alkaloide.

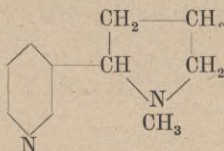
Mit dem Sammelnamen „Alkaloide“ belegt man üblicherweise gewisse pflanzliche Stoffe, die stickstoffhaltige Ringssysteme enthalten und basischen Charakter aufweisen. Die Bezeichnung hat, wie ersichtlich ist, nicht den Sinn einer chemisch strengen Definition. Ihr Zweck war — in den vergangenen Jahrzehnten — im Gegenteil der, daß Stoffe, die chemisch noch nicht genau definiert und daher in die strenge Systematik nicht einzuordnen waren, einstweilen unter einem behelfsmäßigen Oberbegriff zusammengefaßt werden konnten.

Welche Funktionen die Alkaloide im pflanzlichen Organismus ausüben, ist unbekannt. Im tierischen Organismus entfalten viele von ihnen schon in kleiner Dosis sehr ausgeprägte Wirkungen; sie spielen seit langem eine Rolle als Gifte, Rausch- und Genußmittel, Heilmittel.

Die meisten Alkaloide sind kristallisierte, in Wasser wenig lösliche Substanzen, viele von ihnen sind optisch aktiv, und

zwar die meisten linksdrehend. Man kennt eine Reihe sogenannter „Alkaloidreaktionen“. Die meisten Alkaloide werden durch Tannin, Phosphorwolframsäure, Kaliumquecksilberjodid ausgefällt; auch Farbreaktionen sind bekannt.

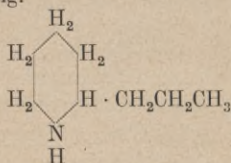
Ein Pyridinderivat ist das Nikotin.



N-Methyl-pyrrolidyl-pyridin, („Nikotin“).

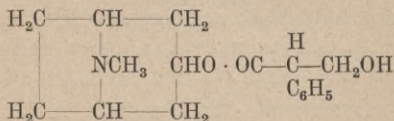
Das Nikotin des Tabaks ist linksdrehend. Es ist ein starkes Gift, die für den Menschen tödliche Dosis beträgt etwa 0,06 g.

Vom hydrierten Pyridin, dem Piperidin, leitet sich Koniin ab, dessen rechtsdrehende Form im Schierling gefunden wird. Auch Koniin ist äußerst giftig.



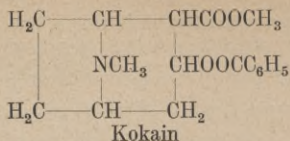
α -Propylpiperidin, („Koniin“).

Atropin ist der Tropinester der Tropasäure:

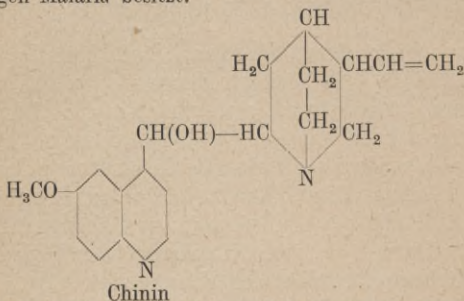


Die Verbindung findet sich in der Tollkirsche und im Stechapfel. Sie bewirkt Nervenlähmung. In der Augenheilkunde dient Atropinlösung, äußerlich angewendet, zur künstlichen Erweiterung der Pupille.

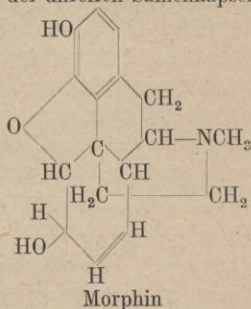
In der chemischen Konstitution steht dem Tropin das Kokain nahe, das aus den Blättern des Kokastrauches zu gewinnen ist und in der Heilkunde als Lokalanästhetikum verwendet wird.



Ein Derivat des Chinolins ist das Chinin, das in der Chinarinde vorkommt und große Bedeutung als Fiebermittel und Spezifikum gegen Malaria besitzt.



Morphin, Kodein, Narkotin und Papaverin gehören zu den zahlreichen Alkaloiden, die sich im Opium finden. Opium ist der eingedickte Milchsaft der unreifen Samenkapseln des Schlafmohns.



Kodein ist an der phenolischen Hydroxylgruppe methyliertes Morphin. Narkotin und Papaverin sind Derivate des Isochinolins. Morphin dient als Narkotikum, Kodein wirkt ähnlich, aber schwächer. Papaverin dient zur Krampflösung.

Zu den Strychnosalkaloiden gehören Strychnin, Bruzin, Kurarin. Kurarin wirkt lähmend, Strychnin dagegen reizt und bewirkt schon in geringer Dosis Muskelstarre.

Vitamine und Hormone.

„Vitamin“ und „Hormon“ sind Bezeichnungen rein physiologischer Prägung. Chemisch gehören die einzelnen Vitamine und Hormone ganz verschiedenen Körperklassen an¹⁾.

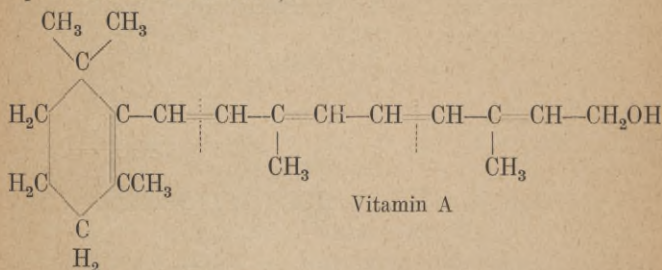
Man versteht unter Vitaminen Stoffe meist pflanzlicher Herkunft, die — in geringer Menge — für den tierischen Organismus unentbehrlich sind und mit der Nahrung aufgenommen werden müssen. Sie dienen nicht als Bau- oder Brennstoffe, sondern als Wirkstoffe der Stoffwechselregulation. Zu einem Aufbau dieser Vitamine ist der tierische Organismus selbst nicht befähigt; ihr Fehlen in der Nahrung ruft Krankheitserscheinungen hervor. Hinsichtlich der Bedeutung für den Organismus stehen zu den Vitaminen die als „Hormone“ bezeichneten Stoffe in Analogie; auch sie sind nicht Baustoffe, sondern Regulatoren im Zellgeschehen. Im Gegensatz zu den Vitaminen werden jedoch die Hormone vom tierischen Organismus selbst produziert. Einen grundsätzlichen Unterschied trifft übrigens diese Zweiteilung nach dem Merkmal der exogenen oder endogenen Bildung nicht. Ein und derselbe Stoff kann für den einen Organismus die Bedeutung eines Vitamins, für einen andern die eines Hormons haben. So die Ascorbinsäure. Das Meerschweinchen muß die Ascorbinsäure mit der Nahrung aufnehmen („Vitamin“), die Ratte dagegen ist befähigt, den Stoff selbst zu synthetisieren („Hormon“).

Für die Aufklärung des Wirkungsmechanismus der Vitamine und Hormone ist die Tatsache von Bedeutung, daß für bisher drei Vitamine Coenzymnatur erwiesen ist (B_1 , B_2 und

¹⁾ H. Lettré und H. H. Inhoffen, Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe, Herzgifte, Hormone, Saponine und Vitamin D. Stuttgart 1936. R. Ammon und W. Dirscherl, Fermente, Hormone, Vitamine und die Beziehungen dieser Wirkstoffe zueinander. Leipzig 1938.

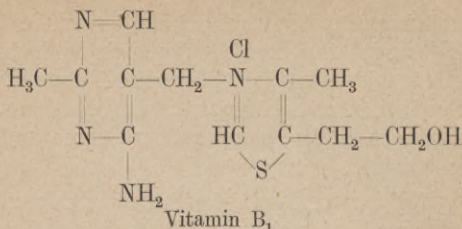
Nikotinsäureamid). Vielleicht ist die Annahme berechtigt, daß die Vitamine und Hormone allgemein im Organismus als Coenzyme fungieren, indem sie, mit dem Blutstrom im Körper überall verbreitet, an bestimmten Stellen des Organismus mit Apoenzymen zu Holoenzymen zusammentreten und als solche chemisch wirken.

Vitamin A kommt im Lebertran, im Eigelb, in der Milch vor. In Pflanzen ist es bisher nur in Form der chemisch nahe verwandten Vorprodukte α -, β - und γ -Karotin (S. 30) („Provitamine“) aufgefunden worden. Mangel an Vitamin A ruft Gewichtsabnahme, sowie degenerative Veränderungen der Schleimhäute und der Hornhaut hervor („Antixerophthalmisches Vitamin“).

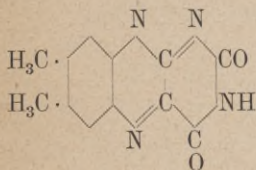
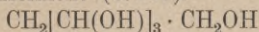
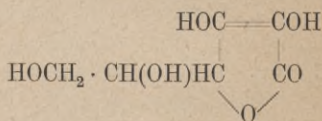


Als Gruppe der B-Vitamine wird eine Anzahl verschiedener Wirkstoffe zusammengefaßt, die miteinander lediglich das Merkmal der Wasserlöslichkeit gemeinsam haben.

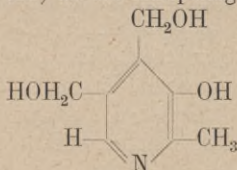
Vitamin B₁, Aneurin, ist ein Thiazolderivat. Es läßt sich aus Hefe oder Reiskleie isolieren und wird auch synthetisch dargestellt. Mangel an Vitamin B₁ führt zu den Erscheinungen der Beriberikrankheit: diese bestehen in erster Linie in starker Gewichtsabnahme, Erlahmen der Zuckerverarbeitungsfähigkeit des Organismus, Krämpfen. („Antineuritische Vitamin“). Enzymatisch wirkt das Vitamin als Co-carboxylase (S. 116).



Vitamin B₂, Laktoflavin, ist ein Isoalloxazinderivat; es findet sich in der Milch, in der Leber, in der Hefe, in grünen Blättern. Laktoflavin wirkt als Wachstumsvitamin, ferner spielt es, ebenso wie auch das Vitamin A, eine wichtige Rolle beim Chemismus des Sehvorganges in der Netzhaut. An Phosphorsäure und Eiweiß gebunden, fungiert das Vitamin als Atmungsferment (S. 132).

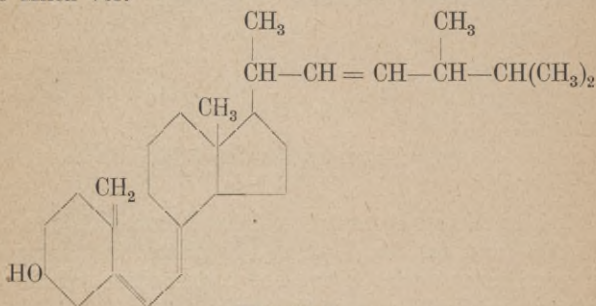
Vitamin B₂Vitamin C
Askorbinsäure

Vitamin B₆, Adermin, ist 3-Oxy-4,5-di-(oxymethyl)-2-methylpyridin. Es wirkt (bei der Ratte) gegen Pellagra. Auch das Nikotinsäureamid, die funktionelle Gruppe der Codehydrase I und II (S. 131) ist ein Antipellagravitamin.

Vitamin B₆

Vitamin C findet sich in Zitronen, Orangen, Gemüse, Milch. Es ist das antiskorbutische Vitamin und führt auch den Namen Ascorbinsäure (Formel s. S. 214).

Vitamin D₂ ist eines der antirachitischen Vitamine. Es läßt sich durch Ultraviolett-Bestrahlung von Ergosterin erhalten. (Ergosterin siehe S. 195.) Vitamin D₂ kommt in Form des Provitamins Ergosterin in allen natürlichen Ölen und in der Milch vor.

Vitamin D₂

Im Lebertran findet sich noch ein weiterer, chemisch nahe verwandter antirachitischer Faktor, das Vitamin D₃, das, verglichen mit D₂, bei der Ratte etwa die gleiche, beim Menschen die doppelte, beim Küken die fünfzigfache Wirksamkeit besitzt.

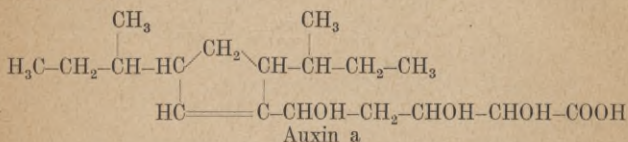
Außer den bisher besprochenen, der Konstitution nach aufgeklärten Vitaminen sind der Wirkung nach noch eine große Anzahl weiterer lebensnotwendiger Faktoren bekannt.

Vitamin E, das Antisterilitätsvitamin, ist für die Geschlechtsfunktionen männlicher Tiere sowie für den Verlauf der Embryonalentwicklung notwendig; ob auch beim Menschen, ist nicht mit Sicherheit bekannt. Die Honigbiene entwickelt sich nur dann zur Königin, wenn sie vitamin-E-haltiges Futter erhält.

Vitamin H ist ein Antidermatitisfaktor, J ein im Zitronensaft enthaltener Antipneumoniefaktor, K ein Antikoagulationsvitamin.

Zu den der Struktur nach aufgeklärten Hormonen gehören:

Auxin a und b, die Hormone der Zellstreckung der Pflanzen. Auf Zellteilung und Plasmawachstum sind die Auxine ohne Einfluß, diese werden vielmehr durch die Hormone der „Biosgruppe“ gesteuert (Mesoinosit, Biotin, Biosfaktor III).

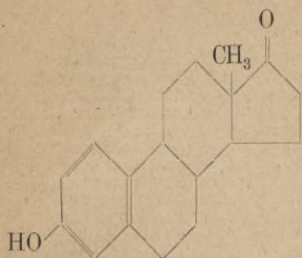


Das im Nebennierenmark gebildete Hormon Adrenalin (S. 159) wirkt auf den Kreislauf, die glatte Muskulatur der autonom innervierten Organe und insbesondere auf die Intensität des Kohlehydratstoffwechsels.

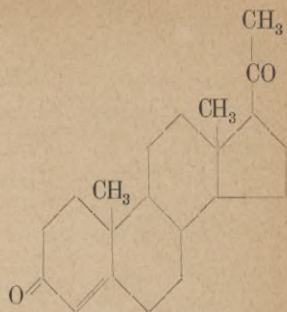
Erniedrigung des Blutzuckerspiegels und Vermehrung des Glykogens bewirkt das Hormon der Bauchspeicheldrüse, das Insulin (S. 119).

Thyroxin ist das Hormon der Schilddrüse. Ausfallserscheinungen bei Störung der Thyroxinbildung sind Verringerung des Stoffwechsels, Verfall der Kräfte, Kretinismus.

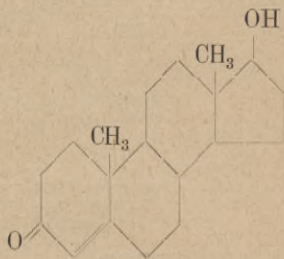
Zu den Keimdrüsenhormonen gehört u. a. das östrogene Hormon Östron (α -Follikelhormon), welches die Proliferation, und das Corpus-luteum-Hormon (Progesteron), welches die Transformation der Uterusschleimhaut hervorruft; ferner das androgene Hormon Testosteron.



Östron (α-Follikelhormon)



Progesteron



Testosteron.

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA
KRAKÓW

Register.

- Absorption des Lichtes 188
Adenin 145
Adenosin 145
Adenosinphosphorsäure
145
Adenosintri-phosphorsäure
117, 120
Adenylphosphorsäure 117,
145
Adenylpyrophosphorsäure
117, 120
Adenylsäure 145
Adermin 214
Adrenalin 159, 216
Äpfelsäure 95
Äthan 9, 18, 21
Äther 49
Äthyl 18
Äthyläther 50
Äthylalkohol 43
Äthylamin 56
Äthylbenzol 154
Äthylbromid 34
Äthylen 25
Äthylenbindung 12
Äthylenbromid 36
Äthylenglykol 48
Äthylenoxyd 27
Äthylmagnesiumjodid 59
Äthylnitrit 53
Äthylschwefelsäure 52
Äthylsulfonsäure 53
Akridin 205
Akrolein 46, 66, 80
Äkrylsäure 46, 80
Alanin 119, 124
Albumine 127
Aldehydalkohole 98
Aldehydchloride 36, 61
Aldehyde, 47, 59 ff.
Aldehyde, aromatische 163
Aldolkondensation 63, 101
Aldonsäuren 99
Aldosen 98
Aldoxime 62
Aliphatische Verbindun-
gen 17 ff.
Alizarin 198
Alkaloide 209
Alkoholate 41
Alkohole 39 ff.
Alkoholische Gärung 114
Alkylamine 54
Alkylarsenverbindungen
58
Alkyldithiokarbamin-
säuren 137
Alkyle 18
Alkylene 25 ff.
Allylalkohol 20, 34
Alkylmagnesiumhaloge-
nide 58
Alkylnitrite 53
Alkylphosphine 57
Alkylschwefelsäuren 26, 52
Allantoin 143
Alloxan 140, 143
Allylalkohol 46
Allylchlorid 48
Aluminiumazetat 70
Aluminiumkarbid 21
Ameisensäure 68, 69
Amidasen 131
Amide 76
Amine 54
Amine, aromatische 174
Aminoalkohole 57
Aminoazoverbindungen
181
Aminobenzoesäure 166
Aminobenzolarsinsäure
177
Aminobenzolsulfonsäure
177
Aminobernsteinsäure 124
Aminoessigsäure 124
Aminoglutarsäure 124
Aminoisobutyllessigsäure
124
Aminophenol 172
Aminopropionsäure 124
Aminosäuren 121
Aminozucker 108
Amygdalin 163
Amylalkohol 45
Amylase 131
Amylopektin 112
Amylose 112
Aneurin 133, 213
Anilide 176
Anilin 172, 175
Anisol 157
Anthozyane 208
Anthozyanidine 208
Anthrachinon 198
Anthrachinonsulfonsäure
198
Anthranilsäure 166
Anthrazen 197
Antidermatisvitamin 216
Antifebrin 176
Antikoagulationsvitamin
216
Antineuritiches Vitamin
213
Antipellagravitamin 214
Antipneumoniefaktor 216
Antipoden, optische 16
Antipyrin 205
Antirachitische Vitamine
215
Antisterilitätsvitamin 215
Antixerophthalmisches
Vitamin 213
Apodehydrasen 132
Apoenzyme 130
Arabinose 107
Arabit 107
Aralkyle 248
Aralkylhalogenide 155
Arginin 129, 141
Aromatische Verbindun-
gen 145 ff.
Arsanilsäure 177
Arsine 58
Arylalkohole 156
Aryle 148
Arylhalogenide 155
Arylhydrazine 181
Arylkarbonsäuren 165
Arylsulfinsäuren 156
Arylsulfonsäuren 156
Arylzyanide 165, 181
Askorbinsäure 215
Asparagin 124
Asparaginsäure 124
Aspirin 167
Assimilation der Kohlen-
säure 64
Assymetrisches Kohlen-
stoffatom 16
Atmungsferment, gelbes
132

- Atomabstände 9
 Atoxyl 177
 Atropin 210
 Auxin 216
 Auxochrome 188
 Azetaldehyd 30, 65
 Azetaldehydchlorid 36, 61
 Azetaldol 63
 Azetale 102
 Azetamid 77
 Azetanilid 176
 Azetate 70
 Azetatseide 114
 Azetessigester 88 ff.
 Azetessigsäure 88
 Azeton 32, 67
 Azetonchlorid 36, 61
 Azetonkörper 84
 Azetonoxim 62
 Azetophenon 165
 Azetyl 76
 Azetylchlorid 74
 Azetylen 31
 Azetylide 33
 Azetylin 167
 Azetylsalizylsäure 167
 Azine 62
 Azobenzol 173
 Azofarbstoffe 182
 Azoxybenzol 173
 Azylrest 74
Bacillus macerans 67
 Barbitursäure 140
 Beckmannsche Umlagerung 62
 Beizen 189
 Benzalanilin 176
 Benzalchlorid 163
 Benzaldehyd 163
 Benzidin 174
 Benzin 22
 Benzoessäure 165
 Benzol 145 ff.
 Benzoldiazoniumchlorid 178
 Benzoldikarbonsäuren 168 ff.
 Benzolsulfamid 156
 Benzolsulfochlorid 156
 Benzonitril 156
 Benzophenon 165
 Benzoylchlorid 124, 165
 Benzoylglykokoll 124, 165
 Benzylalkohol 159
 Benzylbromid 155
 Benzylzellulose 114
 Bergiusverfahren 44
 Berlinerblau 135
 Bernsteinsäure 92
 Betain 124
 Bienenwachs 45, 76
 Biokatalysatoren 130
 Biosen 98
 Biosgruppe 216
 Biotin 216
 Bismarckbraun 182
 Biuret 139
 Biuretreaktion 126, 139
 Blaukreuzkampfstoffe 58
 Blausäure 134
 Bleiazetat 70
 Bleiessig 70
 Bleizucker 70
 Blutfarbstoff 201
 Blutlaugensalz 135
 Bornylchlorid 194
 Braunkohlenschwelerei 23
 Brechweinstein 97
 Brenzkatechin 159
 Brenzschleimsäure 200
 Brenztraubensäure 88, 116 ff., 129
 Bromtoluol 155
 Bruzin 212
 Buna 31
 Butadien 28, 30
 Butan 18, 22
 Buttersäure 68, 70
 Butylalkohol 39, 45
Camphan 193
 Camphen 194
 Cannizzarose Reaktion 63, 115 ff., 163
 Caran 193
 Cetylalkohol 45
 Chinin 211
 Chinolin 204, 208
 Chinolinsäure 204
 Chinone 160, 161
 Chinonoxime 161
 Chitin 109
 Chloral 66
 Chlorkohlensäureester 138
 Chloroform 37
 Chlorophyll 202
 Chloroprenkautschuk 31
 Chlorzyan 136
 Cholesterin 57
 Cholesterin 195
 Cholin 57
 Cholsäure 195
 Chromogene 188
 Chromon 208
 Chromophore 188
 Chromoproteide 128
 Cis-trans-Isomerie 14
 Claisensche Kondensation 88
 Codehydrase I, II 131
 Coenzyme 130
 Cokarboxylase 133
 Corpus-luteum-Hormon 216
 Cozymase 117, 131
 Crackbenzin 23
 Crackprozeß 23
 Cumarinsäure 171
 Cytochrome 133
 d-(Präfix) 85
 Dehydrasen 131
 Dehydrierung 119
 Dekahydronaphthalin 197
 Dekalin 197
 Delphinidin 208
 Denaturierung von Alkohol 44
 Denaturierung von Eiweiß 126
 Depside 168
 Desmotropie 14
 Dextrine 112
 Diäthyläther 50
 Diäthylsulfat 52
 Dialdehyde 66
 Dialkyldisulfide 50
 Diastase 43
 Diazohydrate 178
 Diazoniumhydroxyd 179
 Diazoniumverbindungen 178, 180
 Diazotate 178
 Dibromindigo 207
 Digallussäure 167
 Dihalogenide 23, 36
 Dihydrocozymase 117
 Dikarbonylbindung 109
 Diketopiperazine 123
 Dimethylamin 55
 Dimethylanilin 176
 Dimethylazetylen 31
 Dimethylsulfat 53
 Dinitrobenzol 171
 Dinitrodiphensäure 183
 Dioxindol 206
 Dioxyazetonphosphorsäure 115
 Dioxybenzole 159
 Dioxydiaminoarsenobenzol 177
 Diphenyl 182
 Diphenylamin 176

- Diphenylarsinchlorid 58
 Diphenylarsinzyanid 58
 Diphenylderivate 182
 Diphenylstickstoff 191
 Dirigierende Wirkung von
 Benzolsubstituenten 151
 Disaccharide 109
 Disproportionierung 63
 Dithiokohlensäure 138
 Dizyan 135
 Doppelbindungen 12, 14
 Dulcitol 108
 Dynamit 49
 Eisessig 70
 Eisengallustinte 167
 Eiweißstoffe 125 ff.
 Eiweißstoffwechsel 128
 Elaidinsäure 81
 Emulsin 163
 Energieinhalt von Ring-
 systemen 11, 12
 Enole 89
 Entwickler, photogra-
 phische 160
 Enzyme 129 ff.
 Eosin 187
 Erdgas 21
 Erdöl 22 ff.
 Erepsin 127
 Ergosterin 195, 215
 Essig 70
 Essigester 88
 Essigsäure 70
 Essigsäureanhydrid 74
 Essigsäuregärung 70
 Essigsäure Tonerde 70
 Ester 32, 51
 Esterasen 131
 Färbemethoden 187
 Farbe 187
 Farbstoffe 182, 184, 187,
 199, 206, 208
 Farnesol 46
 Fehlingsche Lösung 97
 Fermente 129
 Fermenthämin 133
 Fette 71
 Fetthärtung 72
 Fettsäuren 68
 Fettspaltung 71
 Fibroin 127
 Fischer-Tropsch-Synthese
 24
 Flavone 208
 Flüssiggas 22
 Fluoreszein 186
 Follikelhormon 216
 Formaldehyd 39, 64, 101
 Formalin 65
 Formiate 91
 Formol 65
 Formose 101
 Formylchlorid 74
 Freie Drehbarkeit 9 ff.
 Friedel-Craftssche Syn-
 these 153, 165
 Fruktose 108
 Fuchsin 185
 p-Fuchsin 185
 Fulminate 136
 Fumarsäure 93
 Furan 200
 Furfuralkohol 200
 Furfurol 106, 200
 Furfurolreaktion 200
 Fuselöl 44, 124
 Gärung 114
 Gärungsamylalkohol 45
 Galaktose 108
 Galalith 65
 Gallensäuren 196
 Gallussäure 167
 Gelatine 127
 Gelbes Ferment 132, 214
 Gelbkreuz 51
 Geraniol 46
 Gerbung 65, 168
 Globin 128
 Globuline 127
 Glukonsäure 108
 Glukosamin 108
 α -Glukose 102 ff., 107 ff.
 β -Glukose 102
 Glukoside 104
 Glukuronsäure 108
 Glutamin 124
 Glutaminsäure 124
 Glutathion 125
 Glykogen 82, 112
 Glykokoll 124
 Glykole 34, 47
 Glykolsäure 83
 Glykolyse 118
 Glykoproteide 128
 Glyoxal 66
 Glyceride 48
 Glycerin 48
 Glycerinaldehyd 85 ff.
 Glycerinaldehydphosphor-
 säure 115
 Glycerinphosphorsäuren
 54, 115
 Graukalk 43
 Grignardsche Synthesen 58
 Grignardsche Verbindun-
 gen 35, 58
 Grubengas 21
 Guanajol 159
 Guanidin 140
 Guanin 145
 Guano 143
 Hämatin 201
 Hämin 133, 201
 Hämochromogen 201
 Hämoglobin 201
 Hämozyanin 202
 Halbazetale 102
 Halbazetalform der Koh-
 lehydrate 102
 Halogenfettsäuren 81
 Harnsäure 142
 Harnstoff 138
 Helianthin 182
 Heptan 18
 Heterozyklische Verbin-
 dungen 200 ff.
 Hexabrombenzol 154
 Hexahydrozymol 191
 Hexamethylbenzol 31
 Hexamethylentetramin 65
 Hexan 18
 Hexaphenyläthan 190
 Hexosen 107
 Hexosephosphorsäuren
 115
 Hippurikase 131
 Hippursäure 124, 165
 Histamin 205
 Histidin 125, 205
 Hofmannscher Säure-
 amidabbau 77
 Holoenzym 130
 Holzdestillation 43
 Holzessig 43
 Holzgas 43
 Holztee 43
 Holzverzuckerung 44
 Homöopolare Bindung 7
 Homologe Reihen 17
 Honig 110
 Honigstein 170
 Hormone 212 ff.
 Hydrazobenzol 173
 Hydrazobenzolsulfonsäure
 181
 Hydrazone 62
 Hydroaromatische Ver-
 bindungen 191 ff.
 Hydrochinon 159
 Hydrokinasen 131
 Hydrolasen 131

- Hypoxanthin 145
I. G.-Verfahren der Kohle-
hydrierung 23
 Imidazol 204
 Imidazol-äthylamin 205
 Imidazol-aminopropion-
 säure 205
 Indanthrenfarbstoffe 199
 Indigo 206
 Indigosulfonsäure 207
 Indigweiß 207
 Indikan 205
 Indol 205
 Indolylalanin 205
 Indoxyl 208
 Indoxylsäure 206
 Insulin 119, 216
 Inversion 110
 Invertzucker 110
 Jodoform 38
 Isatin 206
 Isobuttersäure 70
 Isobutylalkohol 44
 Isodiazohydrat 180
 Isoelektrischer Punkt 123
 Isolierte Doppelbindungen
 28
 Isomerie 8, 12 ff.
 Isonitrile 36, 79
 Isopren 29 ff., 191
 Isothiozyansäure 142
 Isoverbindungen 19
 Isoyanide 79
 Isozyansäure 142
 Isozyansäureester 136
 Isozyanursäure 139
 Isozyanursäureester 136
Kaffein 245
 Kakodylderivate 58
 Kaliumantimonyltartrat
 97
 Kaliumferrizyanid 134
 Kaliumferrozyanid 134
 Kalkstickstoff 34, 136
 Kalziumkarbid 33
 Kalziumcyanamid 32, 136
 Kampfer 193
 Kapronsäure 68
 Karbaminsäure 140
 Karbidsprit 44
 Karbohydrasen 131
 Karbolsäure 158
 Karbonsäuren 20, 67, 165
 Karbonylgruppe 60
 Karboxylase 116, 131
 Karboxylgruppe 67
 Karotin 30, 213
 Karotinoide 29
 Kartoffelbrennerei 44
 Kasein 128
 Katalase 131, 133
 Katechin 209
 Kautschuk 29
 Kautschuksynthesen 30
 Keratin 127
 Kernseifen 72
 Kerzen 23
 Ketochloride 35, 61
 Keto-Enol-Tautomerie 14,
 90, 92
 Ketoglutarsäure 129
 Ketonalkohole 98
 Ketone 59 ff.
 Ketone, aromatische 164
 Ketonsäuren 88
 Ketenspaltung des Azet-
 essigesters 89
 Ketosen 98
 Ketoxime 62
 Kleberproteine 127
 Kleesalz 91
 Knallquecksilber 136
 Knallsäure 136
 Kodein 211
 Kohlehydrate 98 ff.
 Kohlehydrierung 23
 Kohlenoxyd 21, 74, 202
 Kohensäurederivate 137
 Kohensäureester 138
 Kohlenstoffbindung, Na-
 tur der 6 ff.
 Kohlenstoff-Kohlenstoff-
 Doppelbindung 12
 Kohlenwasserstoffverbin-
 dungen 17 ff., 145 ff.
 Kohleverflüssigung 23
 Kokain 210
 Kollagen 127
 Kollodium 114
 Kolophonium 193
 Kondensierte aromatische
 Ringsysteme 196
 Konfigurationszuordnung
 optischer Antipoden
 84 ff.
 Konin 210
 Konjugierte Doppelbin-
 dungen 28, 147, 161
 Krappplacke 199
 Kreatin 141
 Kreatinin 141
 Kreatinphosphorsäure 120
 Kresole 157
 Krotonsäure 80
 Küpenfarbstoffe 189
 Kumulierte Doppelbin-
 dungen 28
 Kunsthonig 110
 Kunstseide 114
 Kunststoff 32, 51, 65, 80,
 126, 140, 158, 169
 Kupferazetylid 33
 Kupferseide 114
 Kupplung der Diazover-
 bindungen 181
 Kurarin 212
L-(Präfix) 85
 Laktame 124
 Laktase 131
 Laktide 83
 Laktoflavin 132, 214
 Laktoflavinphosphorsäure
 132
 Laktone 82
 Laktose 111
 Leimseifen 72
 Leuchtgas 21, 152
 Leuchtgasreinigungsmasse
 135
 Leukomalachitgrün 177,
 184
 Leuzin 124, 129
 Lezithin 57
 Limonen 191
 Linalool 46
 Linolensäure 81
 Linolsäure 81
 Lipasen 72, 131
 Lösungsmittel, gebräuch-
 liche 19
 Lost 51
 Luminal 140
 Lysin 129
 Lyxose 106
Maische 44
 Malachitgrün 184
 Maläinsäure 93
 Malonestersynthese 92
 Malonsäure 91
 Malonylharnstoff 140
 Maltase 131
 Maltose 43, 111
 Malz 44
 Malzzucker 43, 111
 Mandelsäure 170
 Mandelsäurenitril 163
 Mannan 108
 Mannose 108
 Margarine 72
 Melasse 110
 Mellitsäure 170

- Menthan 191
 Menthol 192
 Menthon 192
 Mercaptane 50
 Merkaptide 50
 Mesitylen 154
 Mesoinosit 216
 Mesoweinsäure 96
 Mesoxalsäure 140
 Mesoxalylharnstoff 140
 Meta-(Präfix) 149
 Metamerie 13
 Metallorganische Verbindungen 58
 Methämoglobin 201
 Methan 18, 21
 Methanol 39, 42
 Methionin 125, 129
 Methylalkohol 42
 Methylamin 56
 Methylbutadien 27
 Methylengruppen, reaktive 89, 92
 Methylglukosid 104
 Methylindol 205
 p-Methyl-isopropylbenzol 191
 Methylorange 182
 Methylpyrrolidyl-pyridin 210
 Methylzyanid 79
 Milchsäure 83
 Milchsäuregärung 84, 118
 Milchzucker 111
 Millonsche Reaktion 126
 Monokarbonylbindung 109
 Monosaccharide 98
 Montanwachs 76
 Morphin 211
 Mukoide 128
 Murexidreaktion 144
 Muskelbewegung 120
 Mutarotation 103
 Muzine 128
 Myrizylalkohol 45
 Naphthalin 196
 Naphthalinsulfonsäuren 197
 Naphthole 197
 Naphthylamine 197
 Narkotin 211
 Natriumäthylat 41
 Natriumazetylid 33
 Natriumenolat 90
 Natriumzyanamid 135
 Natriumzyanid 135
 Natronzellstoff 113
 Nikotin 210
 Nitrile 78
 Nitroäthan 54
 Nitrobenzol 171
 Nitroglyzerin 48
 Nitrogruppe 54
 Nitrolacke 114
 Nitroparaffine 54
 Nitrosamine 56, 175
 Nitrosobenzol 172
 p-Nitrosodimethylanilin 176
 Nitrosophenol 158
 Nitroverbindungen 54, 171
 Nitrozellulose 113
 Normal 18
 Nukleinsäuren 145
 Nukleoproteide 128, 145
 Nukleoside 145
 Nukleotide 145
 Ölsäure 80
 Östron 216
 Oktan 18
 Olefine 25 ff.
 Opium 211
 Optische Aktivität 15
 Optische Isomerie 16
 Optische Kreisprozesse 88
 Organomagnesiumverbindungen 58
 Ortho-(Präfix) 149
 Orthoameisensäure 76
 Orthoameisensäureester 37
 Orthokarbonsäuren 76
 Osazone 100
 Ovalbumin 128
 Oxalsäure 91
 Oxime 62
 Oxindol 206
 Oxoniumverbindungen 209
 Oxyamine 57
 Oxyazoverbindungen 181
 Oxybenzoesäuren 167
 Oxybuttersäure 71, 84
 Oxydasen 131
 β -Oxydation 71
 Oxydation, biologische 119
 Oxyessigsäure 83
 Oxyfettsäuren 82
 Oxyhämoglobin 202
 Oxyhydrochinon 162
 Oxynitrite 61
 Oxyphenylalanin 170
 Oxypropionsäure 83 ff.
 Oxyssäuren 82
 Ozokerit 76
 Ozonide 27
 Palmitinsäure 68, 70
 Papaverin 211
 Papier 113
 Para-(Präfix) 149
 Paraffindikarbonsäuren 90
 Paraffine 17 ff.
 Paraffinmasse 23
 Paraffinmonokarbonsäuren 68
 Paraldehyd 64
 Pararosanillin 185
 Pech 22, 153
 Pelargonidin 208
 Pentadigalloylglukose 168
 Pentosane 107
 Pentosen 106
 Pepsin 127
 Peptidasen 127
 Peptide 126
 Peptone 126
 Perduren 51
 Perkinsche Synthese 171
 Peroxydase 131, 133
 Petroläther 22
 Petroleum 23
 Phandorm 140
 Phenanthren 196
 Phenazetin 176
 Phenol 158
 Phenol-Aldehyd-Kunstharze 158
 Phenolate 156
 Phenole 156, 159
 Phenolphthalein 186
 Phenyl 148
 Phenylalanin 129, 170
 Phenyl-aminopropionsäure 170
 Phenylchromon 208
 1-Phenyl-2, 3-dimethylpyrazolon 205
 Phenylen 148
 Phenylessigsäure 170
 Phenylglyzin 206
 Phenylglyzinkarbonsäure 206
 Phenylhydrazin 181
 Phenylhydrazone 62, 100
 Phenylhydroxylamin 172
 Phenylmethyläther 157
 Phenylnitrosamin 180
 Phlorogluzin 162
 Phosgen 137

- Phosphatasen 131
 Phosphatide 54, 57
 Phosphine 57
 Phosphoglyzerinsäure 115
 Phosphorproteide 128
 Phosphorsäureester 54
 Photofilme 70, 114
 Phthaleine 186
 Phthalimid 169
 Phthalimidkalium 169
 Phthalozyanine 203
 Phthalsäure 168
 Phthalsäureanhydrid 169
 Phytol 30
 Pikrinsäure 158, 172
 Pinan 193
 Pinen 194
 Piperidin 204
 Piperin 204
 Polyhalogenverbindungen 35
 Polymerbenzin 23
 Polymerisationen 28, 63
 Polypeptide 126
 Polysaccharide 98, 111
 Polyvinylchloride 32
 Primär 19
 Progesteron 216
 Projektionsformeln 86ff.
 Propan 18, 22
 Propionsäure 68
 Propylalkohol 44, 45
 Propylen 48
 Propylpiperidin 210
 Proteasen 131
 Proteide 128
 Proteinase 127
 Proteine 127
 Provitamine 213
 Pseudoharnsäure 142
 Ptyalin 111
 Purin 144
 Purpurfarbstoff 207
 Pyrazol 204
 Pyrazolin 205
 Pyridin 203
 Pyrogallol 162
 Pyrrol 201
 Radikal 18
 Radikale, freie 189
 Razemische Gemische 16, 96
 Reaktive Methylen-
 gruppen 89, 92
 Reaktivierung von Benzol-
 wasserstoffatomen 151
 Resorzin 159
 Rhodankalium 137
 Rhodanwasserstoff 136
 Ribit 132
 Ribose 106
 Ringspannungstheorie 10
 Rohrzucker 110
 Rosanilin 185
 Ruß 33
 Saccharase 131
 Saccharin 166
 Saccharose 110
 Säureamide 76
 Säureanhydride 74
 Säurechloride 73
 Säureester 75
 Säurespaltung des Azet-
 essigesters 89
 Saligenin 167
 Salizylalkohol 167
 Salizylsäure 167
 Salpetrigsäureester 53
 Salvarsan 177
 Sandmeyersche Reaktion 180
 Schießbaumwolle 113
 Schiffsche Basen 176
 Schleimsäure 108
 Schmieröl 23
 Schmierseifen 72
 Schöllerverfahren 44
 Schwefeläther 50
 Schwefelkohlenstoff 138
 Schwefelsäureester 52
 Schwefligsäureser 53
 Seide 127
 Seifen 72
 Seignettesalz 97
 Sekundär 19
 Senföle 137
 Sexualhormone 216
 Silberazetylid 33
 Skatol 205
 Skleroproteine 127
 Sorbit 108
 Spiegelbildisomerie 15
 Sprengelatine 49
 Stärke 41, 111
 Stearin 72
 Stearinsäure 68, 70
 Steinkohlenteer 152
 Sterine 194
 Sterische Reihén 85
 Strychnin 212
 Substitutionsregeln 151
 Sulfamide 156
 Sulfanilsäure 177
 Sulfitzellstoff 113
 Sulfochloride 156
 Sulfonal 51
 Sulfone 51
 Sulfonsäureester 53
 Sulfonsäuren 156
 Sulfoxyde 51
 Superpolyamide 126
 Synthesegas 24, 42
 Tabakmosaikvirus 127
 Tannine 167
 Tartrate 97
 Tartronsäure 95
 Tautomerie 13
 Teichmannsche Kristalle 201
 Terephthalsäure 170
 Terpene 28, 191
 Terpentinöl 193
 α -Terpineol 192
 Tertiär 19
 Testosteron 216
 Tetra bromfluoreszein 187
 Tetrachloräthan 36
 Tetrachlorkohlenstoff 38
 Tetraedermodell des
 Kohlenstoffatoms 8
 Tetrahydronaphthalin 197
 Tetralin 197
 Tetramethylammonium-
 hydroxyd 55
 Tetramethyldiaminotri-
 phenylmethan 184
 Tetraphenylhydrazin 191
 Tetrazoverbindungen 182
 Tetrosen 98
 Theobromin 145
 Thioäther 50
 Thioalkohole 50
 Thiokol 51
 Thioindigorot 208
 Thiophen 200
 Thiophenole 156
 Thioplaste 51
 Thiozyansäure 136
 Threonin 129
 Thyroxin 170, 216
 Tinte 167
 Toluol 154
 Toluolsulfamid 166
 Toluolsulfochlorid 166
 Toluylaldehyd 164
 Traubensäure 96
 Traubenzucker 107
 Treiböl 23
 Trialkylamine 55
 Trialkylarsine 58
 Tribiphenylmethyl 190

- Tribromanilin 175
 Tribromphenol 152, 157
 Trichloräthylen 36
 Trichlorazetaldehyd 35, 66
 Trimethylamin 55
 Trimethylglykokoll 124
 Trinitrobenzol 171
 Trinitrophenol 172
 Trinitrotoluol 171
 Triosen 98
 Triosephosphorsäure 116
 Trioxybenzoesäure 167
 Triphenylkarbinol 183
 Triphenylmethan 183
 Triphenylmethanderivate 183
 Triphenylmethanfarbstoffe 184
 Triphenylmethyl 190
 Triphenylmethyljodid 190
 Triphenylmethylsuperoxyd 190
 Trithiokohlensäure 141
 Tropasäure 210
 Trotyl 171
 Tryptophan 125, 205
 Tryptophanreaktion 126
 Tyrosin 125, 170
 Umaminierung 128
 Ungesättigte Verbindungen 25
 Urease 131
 Ureide 139
 Urethan 141
 Urotropin 65
 Valeriansäure 68
 Valin 129
 Vanillin 164
 Vaseline 23
 Verbrennungswärme 11
 Vergällung von Alkohol 44
 Verküpfung 189
 Veronal 140
 Verseifung 71, 75
 Vinylazetylen 32
 Vinylchlorid 32
 Viskoseseide 114
 Vitamine 212 ff.
 Wachse 76
 Waldensche Umkehrungen 86
 Walrat 76
 Wassergas 24, 43
 Weinsäure 95 ff.
 Weinstein 97
 Wurtzsche Synthese 21, 23, 153
 Xanthin 145
 Xanthogensäure 138
 Xanthogensäureester 114
 Xanthoproteinreaktion 126
 Xylol 154
 Xylose 106, 107
 Zellatmung 119
 Zellobiose 111
 Zellstoff 113
 Zellulase 131
 Zelluloid 114
 Zellulose 113
 Zelluloseäther 114
 Zelluloseester 113, 114
 Zellwolle 114
 Zimtsäure 171
 Zitral 66
 Zitronellol 46
 Zitronensäure 97
 Zuckersäuren 99, 108
 Zwitterjonen 123
 Zyanamid 136
 Zyanessigsäure 92
 Zyanhydrine 61, 101
 Zyanide 79
 Zyanidin 208
 Zyanidlaugerei 135
 Zyankalium 134
 Zyansäure 135
 Zyanurchlorid 136
 Zyanverbindungen 134
 Zyanwasserstoff 134
 Zykloparaffine 24
 Zyklopentenophenanthrenderivate 194
 Zyklopropan 24
 Zymol 191
 Zystein 125
 Zystin 125

Literatur zur Chemie und Technologie

WALTER DE GRUYTER & CO. / BERLIN W 35

a) Aus der Sammlung Göschen

Anorganische Chemie. Von Dr. Wilhelm Klemm, o. Professor an der Technischen Hochschule Danzig-Langfuhr. Dritte, verbesserte Auflage. Mit 18 Figuren. 178 Seiten. 1940. (Sammlung Göschen Bd. 37)
Geb. RM. 1.62

Die Nichtmetalle und ihre Verbindungen. Von Dr. A. Benrath, Professor der Chemie an der Universität Bonn.

I. Bor — Kohlenstoff — Silicium — Stickstoff. Mit 9 Figuren. 146 Seiten. 1922. (Sammlung Göschen Bd. 211) Geb. RM. 1.62

II. Wasserstoff — Sauerstoff — Halogene — Edelgase. Mit 24 Figuren. 125 Seiten. 1922. (Sammlung Göschen Bd. 212) Geb. RM. 1.62

Organische Chemie. Von Dr. Wilhelm Schlenk jr. Zweite, verbesserte Auflage. Mit 17 Figuren. 224 Seiten. 1939. (Sammlung Göschen Bd. 38.)
Geb. RM. 1.62

Stereochemie. Von Dr. E. Wedekind, o. Professor der Chemie an der Forstlichen Hochschule in Hann.-Münden. Dritte, umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 44 Figuren im Text. 134 Seiten. 1923. (Sammlung Göschen Bd. 201) Geb. RM. 1.62

Neuere Arzneimittel, ihre Zusammensetzung, Wirkung und Anwendung. Von Professor Dr. med. C. Bachem, a. o. Professor an der Universität Bonn. Zweite, verbesserte Auflage. 141 Seiten. 1925. (Sammlung Göschen Bd. 669) Geb. RM. 1.62

Geschichte der Chemie. Von Dr. Hugo Bauer, o. Professor an der Universität Leipzig.

I. Von den ältesten Zeiten bis Lavoisier. Dritte, verbesserte Auflage. 100 Seiten. 1921. (Sammlung Göschen Bd. 264) Geb. RM. 1.62

II. Von Lavoisier bis zur Gegenwart. Dritte, verbesserte Auflage. 144 Seiten. 1921. (Sammlung Göschen Bd. 265) Geb. RM. 1.62

Thermochemie. Von Dr. W. A. Roth, o. Professor an der Technischen Hochschule Braunschweig. Mit 15 Figuren. 103 Seiten. 1932. (Sammlung Göschen Bd. 1057) Geb. RM. 1.62

Elektrochemie und ihre physikalisch-chemischen Grundlagen. Von Dr. Heinrich Danneel.

I. Allgemeine Elektrochemie. Vierte Auflage. Mit 16 Figuren. 186 Seiten. 1924. (Sammlung Göschen Bd. 252) Geb. RM. 1.62

II. Experimentelle Elektrochemie, Meßmethoden, Leitfähigkeit, Lösungen. Mit 26 Figuren und mehreren Tabellen. Dritte Auflage. 131 Seiten. 1925. (Sammlung Göschen Bd. 253) Geb. RM. 1.62

III. Energie. Mit 26 Figuren und mehreren Tabellen. 149 Seiten. 1926. (Sammlung Göschen Bd. 941) Geb. RM. 1.62

IV. Elektrolyse. Mit 41 Figuren und mehreren Tabellen. 144 Seiten. 1928. (Sammlung Göschen Bd. 980) Geb. RM. 1.62

- Sammlung elektrochemischer Rechenaufgaben** mit einer kurzen Übersicht über die wichtigsten Lehrsätze und Konstanten. Von Dr.-Ing. Gustav F. Hüttig, Professor an der Deutschen Technischen Hochschule Prag. 162 Seiten. 1925. (Sammlung Göschen Bd. 892) Geb. RM. 1.62
- Komplexchemie.** Einführung in die Chemie der komplexen Verbindungen. Von Professor Dr. L. Dede in Gießen. Mit 5 Figuren. 116 Seiten. 1927. (Sammlung Göschen Bd. 981) Geb. RM. 1.62
- Homogene Katalyse I: Nicht-enzymatische Katalysen.** Von Prof. Dr. Hans v. Euler und Dr. A. Ölander in Stockholm. Mit 3 Figuren. 1931. (Sammlung Göschen Bd. 1037) Geb. RM. 1.62
- Homogene Katalyse II: Enzymatische Katalysen.** Von Dr. Karl Myrbäck, Chemisches Institut der Universität Stockholm. Mit 7 Figuren. 1931. (Sammlung Göschen Bd. 1038) Geb. RM. 1.62
- Stöchiometrische Aufgabensammlung.** Von Professor Dr. Wilh. Bahrdt. Mit den Resultaten. Dritte, verbesserte Auflage. 112 Seiten. 1936. (Sammlung Göschen Bd. 452) Geb. RM. 1.62
- Analytische Chemie.** Von Dr. Johannes Hoppe, Leiter des Chemischen Laboratoriums Dr. Eender und Dr. Hobein, München. Vierte, verbesserte Auflage. 1928.
I. Reaktionen. 132 Seiten. II. Gang der qualitativen Analyse. 159 Seiten. (Sammlung Göschen Bd. 247/48) Geb. je RM. 1.62
- Maßanalyse.** Theorie und Praxis der klassischen und der elektrochemischen Titrierverfahren. Von Professor Dr. Gerhart Jander und Dr. Karl Friedrich Jahr. 2 Bände. 1935. I: 139 Seiten. Mit 18 Figuren. (Sammlung Göschen Bd. 221). II: 138 Seiten. Mit 24 Figuren. (Sammlung Göschen Bd. 1002) Geb. je RM. 1.62
- Agrikulturchemische Untersuchungsmethoden.** Von Prof. Dr. Emil Haselhoff. Zweite Auflage. 128 Seiten. 1921. (Sammlung Göschen Bd. 470.)
Geb. RM. 1.62
- Allgemeine chemische Technologie.** Von Professor Dr. H. Bausch. 155 Seiten. 1928. (Sammlung Göschen Bd. 113) Geb. RM. 1.62
- Warenkunde.** Von Dr. Karl Hassack. Neubearbeitet von Dr.-Ing. Ernst Beutel, o. ö. Professor der Technologie und Vorstand des Technologischen Institutes der Hochschule für Welthandel in Wien.
I. Teil: Anorganische Waren sowie Kohle und Erdöl. Sechste Auflage. Mit 19 Figuren. 127 Seiten. 1937. Geb. RM. 1.62
II. Teil: Organische Waren, Mit 32 Figuren. Sechste Auflage. 138 Seiten. 1934. (Sammlung Göschen Bd. 222, 223) Geb. RM. 1.62
- Der Torf und seine Verwendung.** Von Ing.-Chem. Johannes Steinert. Mit 65 Abbildungen. 148 Seiten. 1925. (Sammlung Göschen Bd. 895)
Geb. RM. 1.62
- Leuchtgasindustrie.** Von Dr. Arthur Fürth. Mit 50 Figuren. 132 Seiten. 1925. (Sammlung Göschen Bd. 907) Geb. RM. 1.62
- Die Mineralöle, ihre Gewinnung und Verwertung.** Von Dr. Rich. Kießling. 147 Seiten. 1925. (Sammlung Göschen Bd. 889) Geb. RM. 1.62
- Die chemischen Pflanzenschutzmittel, ihre Anwendung und Wirkung.** Von Dr. Ernst Vogt. Zweite Auflage. Mit 15 Abbildungen. 128 Seiten. 1936. (Sammlung Göschen Bd. 923) Geb. RM. 1.62

- Metallurgie** (mit Ausnahme der Eisenhüttenkunde). Von Dr. A. Geitz. Zweite, neubearbeitete Auflage. (Sammlung Göschen Bd. 313 u. 314)
 I. Mit 10 Figuren. 121 Seiten. 1925.
 II. Mit 14 Figuren. 131 Seiten. 1925 Geb. je RM. 1.62
- Eisenhüttenkunde.** Von Prof. Dr.-Ing. M. v. Schwarz. (Sammlung Göschen Bd. 152, 153)
 I. Das Roheisen. Mit 34 Abb. u. 1 Tafel. 128 Seiten. 1924.
 II. Das schmiedbare Eisen. Mit 52 Abb. und 2 Tafeln. 176 Seiten. 1925.
 Geb. je RM. 1.62
- Chemische Technologie des Wassers.** Von W. Olszewski. Mit 42 Fig. 138 Seiten. 1925. (Sammlung Göschen Bd. 909) . . Geb. RM. 1.62
- Wasser und Abwässer,** ihre Zusammensetzung, Beurteilung und Untersuchung. Von Prof. Dr. E. Haselhoff. Zweite Auflage. 143 Seiten. 1919. (Sammlung Göschen Bd. 473) Geb. RM. 1.62
- Mälzerei.** Von Prof. Dr. Heinrich Lüers. Zweite, neubearbeitete Auflage. Mit 16 Abbildungen und 3 Tabellen. 104 Seiten. 1923. (Sammlung Göschen Bd. 303) Geb. RM. 1.62
- Brauerei.** Von Direktor Dr. Paul Dreverhoff. Mit 35 Figuren. 136 Seiten. 1914. (Sammlung Göschen Bd. 724) Geb. RM. 1.62
- Holzverkohlung.** Von Dr. Günther Bugge. Mit 40 Abbildungen. 140 S. 1925. (Sammlung Göschen Bd. 914) Geb. RM. 1.62
- Heil-, Genuß-, Gewürz- und Farbstoffe aus den Tropen und ihre Veredelung.** Von Prof. Dr. Th. Sabalitschka. Mit 16 Abbildungen. 133 Seiten. 1923. (Sammlung Göschen Bd. 874) Geb. RM. 1.62
- Milch, Butter und Käse.** Theorie und Praxis ihrer Gewinnung, Aufbewahrung und Untersuchung. Von Prof. Dr. H. Lüers. Mit 13 Figuren. 131 Seiten. 1923. (Sammlung Göschen Bd. 868) . . Geb. RM. 1.62
- Die Fette und Öle.** Von Dr. K. Braun. Dritte, neubearbeitete Auflage. 128 Seiten. 1926. (Sammlung Göschen Bd. 335) . . Geb. RM. 1.62
- Luftsalpeter.** Seine Gewinnung durch den elektrischen Flammenbogen. Von Professor Dr. G. Brion. Zweite Auflage. 128 Seiten. 1921. (Sammlung Göschen Bd. 616) Geb. RM. 1.62
- Elektrometallurgie.** Von Professor Dr. K. Arndt. Mit 25 Abbildungen 124 Seiten. 1926. (Sammlung Göschen Bd. 110) . . . Geb. RM. 1.62
- Materialprüfungswesen.** Von Professor Dipl.-Ing. K. Memmler. Vierte, völlig neubearbeitete Auflage. 1930.
 I. Metallische Werkstoffe. Mit 40 Abbildungen. 136 Seiten. (Sammlung Göschen Bd. 311) Geb. RM. 1.62
 II. Nichtmetallische Werkstoffe und wirtschaftswichtige Verbrauchsstoffe. Mit 26 Abbildungen. 110 Seiten. (Sammlung Göschen Bd. 312)
 Geb. RM. 1.62
 III. Hilfsmittel der Maschinentechnik — Materialprüfungsmaschinen — Meßgeräte — Überwachung und Eichung von Prüfmaschinen. Mit 70 Abb. 110 Seiten. (Sammlung Göschen Bd. 1029) . . Geb. RM. 1.62
- Metallographie.** Von Prof. E. Heyn und Prof. O. Bauer. Dritte, neubearbeitete Auflage.
 I. Die Technik der Metallographie und die Metallographie der einheitlichen Stoffe. Mit 76 Abb. und 8 Lichtbildern auf 4 Tafeln. 128 Seiten. 1926. (Sammlung Göschen Bd. 432) Geb. RM. 1.62
 II. Die Metallographie der zusammengesetzten Stoffe, insbesondere Eisen und Kohlenstoff. Mit 42 Abbildungen und 32 Lichtbildern auf 16 Tafeln. 126 Seiten. 1926. (Sammlung Göschen Bd. 433) . . Geb. RM. 1.62

Atomphysik. Von Dr. Karl Bechert und Dr. Christian Gerthsen, o. Professoren an der Universität Gießen.

I. Allgemeine Grundlagen. Mit 52 Abbildungen. 149 Seiten. 1938. (Sammlung Göschen Band 1009). Geb. RM. 1.62

II. Theorie des Atombaus. Mit 23 Abbildungen. 174 Seiten. 1938. (Sammlung Göschen Band 1123). Geb. RM. 1.62

b) Weitere Literatur

Lehrbuch der anorganischen Chemie für Studierende an Universitäten und technischen Hochschulen. Von A. F. Holleman, LL. D., D. Sc., F. R. S. E., Vizepräsident der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam. Mit 85 Figuren und einer Spektraltafel. Einundzwanzigste, verbesserte Auflage, bearbeitet von Dr. E. H. Büchner. Oktav. XII, 507 Seiten. Groß-Oktav. 1937 Geb. RM. 14.—

Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie. Gegründet von Arthur Stähler. Fortgeführt unter Mitwirkung erster internationaler Fachgenossen von Erich Tiede, o. Professor in Berlin, und Friedrich Richter. Vier Bände. Lexikon-Oktav.

I. Band: Allgemeiner Teil: Das anorganisch-chemische Laboratorium und seine Ausstattung. Mechanische Operationen. (XII und 786 Seiten mit 1064 Abbildungen.) 1913 RM. 40.—, geb. RM. 44.—

II. Band: Physikalische und chemische Operationen. Erste Hälfte: Physikalische Operationen allgemeiner Art. (654 Seiten mit 390 Abbildungen.) 1919 RM. 32.—, geb. RM. 36.—

Zweite Hälfte: Physikalische und chemische Operationen besonderer Art. (X und Seiten 655—1648 mit 624 Abbildungen im Text und auf Tafeln.) 1925 RM. 54.—, geb. RM. 58.—

III. Band: Allgemeiner Teil: Physikochemische Bestimmungen. Erste Hälfte. (X und 692 S. mit 354 Abbild.) 1913. RM. 36.—, geb. RM. 40.—
Zweite Hälfte: (VIII und Seiten 693—1575 mit 347 Abbildungen und 1 Tafel.) 1914 RM. 44.—, geb. RM. 48.—

IV. Band: Spezieller Teil. Erste Hälfte: Darstellung von Gasen, Metallen und Legierungen. (314 Seiten mit 116 Abbildungen.) 1916. RM. 16.—
Zweite Hälfte: Ausgewählte Kapitel der präparativen Chemie. Mit Generalregister zum ersten bis vierten Band. (X und Seiten 316 bis 572 mit 62 Abbildungen.) 1926 RM. 14.50

Band IV kompl. geb. RM. 34.—

Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie. Von Heinrich Biltz. 24.—26. Auflage, neu bearbeitet von Wilhelm Klemm und Werner Fischer. Oktav. VIII, 189 Seiten. Mit 24 Abbildungen und 1 Tafel. 1940 Geb. RM. 5.80

Chemische Versuche aus dem Gebiete der anorganischen Chemie. Herausgegeben von Dr. J. K. König. Oktav. VI, 64 Seiten. 1921 . RM. 1.20

Atomtheorie. Von Prof. Dr. phil. Arthur Haas. Mit 64 Fig. im Text und auf 4 Tafeln. 3., völlig umgearb. und wesentlich verm. Aufl. Mit 81 Fig. im Text und auf 5 Tafeln. Groß-Oktav. VIII, 292 Seiten. 1936. RM. 8.50, geb. RM. 10.—

Die Welt der Atome. Zehn gemeinverständliche Vorträge. Von Prof. Dr. phil. Arthur Haas. Mit 37 Fig. Oktav. 130 S. 1926. RM. 4.80, geb. RM 6.—

Die Umwandlungen der chemischen Elemente. Von Prof. Dr. Arthur Haas. Mit 31 Abbildungen. Oktav. VIII, 118 Seiten. 1935. RM. 4.30, geb. RM. 5.—

Chemie der anorganischen Komplexverbindungen. Ein Grundriß für Studierende. Von Dr. Robert Schwarz, a. o. Professor an der Universität Freiburg i. Br. Oktav. VI, 71 Seiten. 1920 RM. 2.50

- Lehrbuch der organischen Chemie.** Von A. F. Holleman. 21. Auflage, umgearbeitet und vermehrt von Friedrich Richter. Oktav. XII, 549 Seiten. Mit 97 Figuren. 1940 Geb. RM. 18.—
- Die Praxis des organischen Chemikers.** Von Dr. Ludwig Gattermann, weiland Geh. Hofrat, Professor an der Universität Freiburg. Siebenundzwanzigste Auflage, bearbeitet von Dr. Heinrich Wieland, o. Professor an der Universität München. Mit 58 Abbildungen im Text. Oktav. 460 Seiten. 1940. Geb. etwa RM. 12.—
- Einfache Versuche auf dem Gebiete der organischen Chemie.** Eine Anleitung für Studierende, Lehrer an höheren Schulen und Seminaren, sowie zum Selbstunterricht. Von A. F. Holleman. Vierte, vermehrte und verbesserte Auflage von Friedrich Richter. Oktav. X, 92 Seiten. 1933. Geb. RM. 2.80
- Naphtenverbindungen, Terpene und Campherarten inkl. Pinusharzsauren** sowie Körper der Kautschukgruppe. Eigene Beiträge zur Chemie der alicyclischen Verbindungen, zum Teil auch in bezug auf die Technik und mit Anregungen für weitere Arbeitsaufgaben. Von Ossian Aschan. Groß-Oktav. XV, 378 Seiten. 1929 RM. 30.—, geb. RM. 32.—
- Kurzgefaßtes Lehrbuch der physiologischen Chemie.** Von S. Edlbacher, a. o. Professor an der Universität Basel. Sechste, umgearbeitete Auflage. Groß-Oktav. VI, 336 Seiten. 1940 Geb. RM. 10.—
- Praktikum der physiologischen Chemie.** Von S. Edlbacher, a. o. Professor an der Universität Basel. Zweite Auflage. Oktav. VII, 104 Seiten. 1940. Geb. RM. 5.50
- Geschichte der Chemie von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart.** Zugleich Einführung in das Studium der Chemie. Von Dr. Ernst von Meyer, Geh. Hofrat, o. Professor der Chemie an der Technischen Hochschule in Dresden. Vierte, verbesserte und vermehrte Auflage. Groß-Oktav. XIV, 616 Seiten. 1914 Geb. RM. 22.—
- Chemisches Praktikum für Anfänger.** Mit Berücksichtigung der Technologie. Von Prof. Dr. Arthur Binz. Zweite, völlig umgearbeitete Auflage. Groß-Oktav. VII, 94 Seiten. 1926 Geb. RM. 5.—
- Kurzes chemisches Praktikum für Mediziner und Landwirte.** Von Fritz Arndt, o. Professor an der Universität Breslau. Vierzehnte bis siebenzehnte Auflage. Groß-Oktav. VIII, 100 Seiten. 1932 . Geb. RM. 3.60
- Qualitative Analyse unorganischer Substanzen.** Von Heinrich Biltz, o. Professor an der Universität Breslau. Mit 8 Figuren. Dreizehnte und vierzehnte Auflage. Oktav. III, 64 Seiten. 1936. . . Geb. RM. 3.20
- Die Hilfsmittel und Grundlagen des präparativ-chemischen und analytisch-chemischen Arbeitens.** Von Dr. Joseph Klein. Mit 11 Figuren im Text. Oktav. VIII, 116 Seiten. 1921 RM. 2.—
- Die industrielle Chemie in ihrer Bedeutung im Weltbild** und Erinnerungen an ihren Aufbau nach 25 Vorlesungen an der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt/M. von Prof. Dr., Dr. ing e h. Albrecht Schmidt, E. B. d. Landw. Hochschule Berlin. Oktav. XXXIX, 829 Seiten 1934. RM. 10.—, geb. RM. 12.—
(Zweite Auflage in Vorbereitung.)
- Farbenchemisches Praktikum.** Zugleich Einführung in die Farbenchemie und Färbereitechnik. Von Dr. Richard Möhlau und Dr. Hans Th. Bucherer, vorm. o. Professoren an der Technischen Hochschule in Dresden. Dritte, neubearbeitete Auflage. Mit sieben Tafeln mit Ausfärbungsmustern. Groß-Oktav. X, 389 Seiten. 1926 Geb. RM. 22.—

- Die Anstrichstoffe.** Ein Auskunftsbuch über ihre Rohstoffe, Herstellung, Eigenheiten, Verwendung, Bezugsquellen usw. Herausgegeben von Dr. Gustav Plessow. IV, 228 Seiten. Mit 5 Farbentafeln. Lexikon-Oktav. 1928 Geb. RM. 15.—
- Allgemeine Photochemie.** Ein Hand- und Lehrbuch für Studium und Forschung. Für Mediziner, Biologen, Agrikultur-Chemiker, Botaniker usw. Von Dr. J. Plotnikow, ö. o. Prof. und Direktor des Physikal.-Chem. Instituts an der Techn. Fakultät der Univ. Zagreb. Zweite, umgearbeitete und erweiterte Auflage. Mit 218 Figuren im Text. Groß-Oktav. VIII, 909 Seiten. 1936. RM. 28.50, geb. RM. 30.—
- Grundriß der Photochemie** in elementarer Darstellung als Einführung in das Studium. Von Dr. J. Plotnikow, Professor an der Universität Zagreb. Mit 34 Figuren im Text. Oktav. VI, 196 Seiten. 1923. RM. 4.—, geb. RM. 5.—
- Über die photochemische Valenz** und die Lichtempfindlichkeit des Körpers. Von Dr. J. Plotnikow, Professor an der Universität Zagreb. Mit 1 Figur im Text. Groß-Oktav. 36 Seiten. 1920 RM. 1.20
- Künstliche Verwandlung der Elemente (Zertrümmerung der Atome).** Von Dr. Hans Pettersson in Göteborg (Schweden). Aus dem Schwedischen übersetzt von Elisabeth Kirsch. Mit 59 Figuren im Text. Groß-Oktav. VIII, 151 Seiten. 1929 RM. 8.—, geb. RM. 9.—
- Büchers Auskunftsbuch für die chemische Industrie.** Fünfzehnte, völlig umgearbeitete Auflage, besorgt von J. Winkelmann. Oktav. IV, 992 Seiten. 1939 Geb. RM. 30.—
- Die Darstellung der seltenen Erden.** Von Dr. C. Rich. Böhm, Chemiker in Berlin. Zwei Bände. Lexikon-Oktav. XXXII, 492 und VII, 484 Seiten. 1905 RM. 42.—
- Logarithmische Rechentafeln. Laboratoriums-Taschenbuch für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker.** Gegründet von Professor Dr. F. W. Küster †. Neubearbeitet von Dr. A. Thiel, ö. ö. Professor der physikalischen Chemie, Direktor des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Marburg. Sechsendvierzigste bis fünfzigste Auflage. Oktav. 273 Seiten. 1940 Geb. RM. 7.80
- Absolutkolorimetrie.** Von Professor Dr. A. Thiel. Oktav. XV, 216 Seiten. 1939. Geb. RM. 10.80
- Unter dem Begriffe „Absolutkolorimetrie“ versteht der Verfasser ein mit Hilfe eines gewöhnlichen Kolorimeters durchgeführtes Verfahren der quantitativen Bestimmung farbiger Stoffe ohne Verwendung einer speziellen Vergleichslösung und ohne die bei der gewöhnlichen Kolorimetrie sich daraus ergebenden Unbequemlichkeiten. Das Buch bringt außer einer eingehenden Darlegung der Entwicklung der gewöhnlichen Kolorimetrie zur Absolutkolorimetrie eine Sammlung geprüfter und bewährt gefundener Methoden sowohl für rein chemisch analytische Zwecke als auch für die Zwecke der biologisch-medizinischen Analyse.*
- Taschenbuch für die Lebensmittelchemie.** Hilfstabellen für die Arbeiten des Chemikers, Lebensmittelchemikers, Gärungschemikers, Fettchemikers, Wasserchemikers und von verwandten Berufen. Zusammengestellt und bearbeitet von Dr. A. Thiel, Professor an der Universität Marburg, und Dr. R. Strohecker, Stadtchemiker in Frankfurt a. M., unter Mitwirkung von Dr. H. Patzsch, Stabsapotheker, Osnabrück. Oktav. XI, 173 Seiten. 1938 Geb. RM. 8.60
- Leitfaden der modernen Parfümerie.** Von Alfons M. Burger. Mit 5 Abbildungen im Text. XII, 208 Seiten. 1930. RM. 8.50, geb. RM. 10.—

Etymologisches Wörterbuch der Naturwissenschaften und Medizin. Sprachliche Erklärung der wichtigeren Ausdrücke und Namen der Anatomie, Astronomie, Biologie, Botanik, Chemie, Geographie, Geologie, Medizin, Mineralogie, Naturphilosophie, Paläontologie, Physik, Psychologie und Zoologie. Von Dr. C. W. Schmidt. Oktav, VII, 138 S. 1923 Geb. RM. 2.—

Lehrbuch der Mathematik zum Selbstunterricht und für Studierende der Naturwissenschaften und der Technik. Eine Einführung in die Differential- und Integralrechnung und in die analytische Geometrie. Von Professor Dr. Dr.-Ing. Georg Scheffers. Mit 438 Figuren. Achte Auflage. Lexikon-Oktav. VIII, 743 Seiten. 1940 Geb. RM. 15.—

Blüchers Auskunftsbuch für die chemische Industrie

15., völlig umgearbeitete Auflage 1939

besorgt von

Joachim Winckelmann

In einem Bande. IV, 992 Seiten mit über 10 000 Stichworten

Preis geb. RM. 30.—

Der neue Blücher ist eine knappgefaßte „Enzyklopädie der technischen Chemie mit ihren chemischen und physikalisch-chemischen Grundlagen“ und hat die besondere Aufgabe, Richtungen zu weisen, Zusammenhänge zu zeigen, Brücke zwischen Erzeuger und Verbraucher zu sein; von diesen beiden durch Anregungen gefördert, wird er mit jeder Auflage vielseitiger und zuverlässiger

Ausführlicher Prospekt kostenlos!

VERLAG VON WALTER DE GRUYTER & CO.
BERLIN W 35

Handbuch der neuzeitlichen Wehrwissenschaften

Herausgegeben im Auftrage der Deutschen Gesellschaft für Wehrpolitik und Wehrwissenschaften und unter Mitarbeit zahlreicher Sachverständiger von
HERMANN FRANKE, Generalmajor z. V.

4 Bände. Lexikon-Oktav.

Bisher sind erschienen:

1. **B a n d: Wehrpolitik und Kriegführung.** Mit 81 farbigen und schwarzen Tafeln und 147 Skizzen im Text. XIII, 749 Seiten. 1936.

2. **B a n d: Das Heer.** XII, 804 Seiten. 1937.

Subskriptionspreis für Band 1 und 2 bei Bezug des Gesamtwerkes gebunden je RM. 32.—, bei Einzelbezug gebunden je RM. 36.—.

3. **B a n d: 1. Teil: Die Kriegsmarine.** Mit 27 farbigen und schwarzen Tafeln und 113 Abbildungen bzw. Skizzen im Text. XII, 451 Seiten. 1938.

2. **Teil: Die Luftwaffe.** Mit 46 farbigen und schwarzen Tafeln und 105 Abbildungen bzw. Skizzen im Text. XII, 451 Seiten. 1938.

Subskriptionspreis für Band 3, 1. und 2. Teil bei Bezug des Gesamtwerkes geb. je RM. 27.—, bei Einzelbezug geb. je RM. 30.—.

In Vorbereitung befindet sich:

B a n d 4: Wehrwirtschaft und Wehrtechnik.

„... Insgesamt kann man von diesem ausgezeichneten, mit ungewöhnlichem Fleiß und Verständnis aufgebauten Nachschlagewerk, das alle Fragen der Wehrpolitik und Kriegführung beantwortet, nur wünschen, daß es die allerweiteste Verbreitung finden möge. Dankenswerterweise hat der Verlag eine ratenweise Bezahlung zugestimmt, so daß auch der junge Offizier und jeder kriegswissenschaftlich interessierte Leser sich das Werk beschaffen kann. Es ist dabei zu bemerken, daß der Band bei der Fülle des Inhalts, insbesondere in Ansehung der vielen kostspieligen Skizzen, als preiswert zu bezeichnen ist, da das Werk die Beschaffung vieler Bücher erübrigt.“

General d. Inf. Wetzell im Militär-Wochenblatt Nr. 37, 1936.

Das Werk wird durch Ergänzungshefte vor dem Veralten geschützt.

WALTER DE GRUYTER & CO., BERLIN W 35

2,00

S-96

1.62

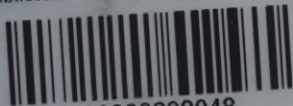
000124044

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



I-301398

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000298048