

I. Fettkörper, aliphatische Substanzen oder Methanderivate.

I. Kohlenwasserstoffe.

Die Kohlenwasserstoffe können als die Stammsubstanzen aller anderen Kohlenstoffverbindungen betrachtet werden, welche sich aus ihnen durch Ersetzung der Wasserstoffatome durch verschiedene Elemente und Gruppen ableiten lassen.

Die Grundzüge der Verkettung der Kohlenstoffatome sind in der Einleitung dargelegt (S. 26). Man unterscheidet darnach 1. gesättigte und 2. ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe enthalten nur einfach miteinander gebundene Kohlenstoffatome, die ungesättigten doppelt und dreifach miteinander gebundene Kohlenstoffatompaaire. Da die erstere Reihe die Grenze der Sättigung durch Wasserstoff erreicht hat, nennt man sie auch Grenzkohlenwasserstoffe, oder nach dem Anfangsgliede der Reihe: Sumpfgas-, Methan-Kohlenwasserstoffe. Die Grenzkohlenwasserstoffe sind nur sehr wenig reaktionsfähig und sehr beständig, daher auch ihre Bezeichnung als Paraffine (von *parum affinis*).

A. Gesättigte oder Grenzkohlenwasserstoffe, Paraffine: C_nH_{2n+2} .

Nomenklatur und Isomerie. In Folge der durch die Erfahrung bestätigten Gleichwerthigkeit der vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffatoms (S. 26) sind von den drei ersten Gliedern der Reihe C_nH_{2n+2} :

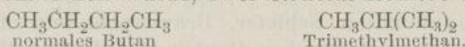


keine Isomeren möglich.

Man bezeichnete früher diese Kohlenwasserstoffe als Wasserstoffverbindungen einwerthiger Radicale, der *Kohlenwasserstoffreste* oder *Alkyle*: Methyl, Aethyl, Propyl u. s. w., die mit dem Wasserrest oder Hydroxyl verbunden die Alkohole $C_nH_{2n+1}OH$. bilden, da sie anfangs aus den Verbindungen dieser Radicale mit andern Elementen oder Gruppen erhalten wurden. Daher die Benennungen Methylwasserstoff für Methan, Aethylwasserstoff für Aethan u. s. w. Die zugänglichsten und zuerst bekannten Verbindungen der Alkyle C_nH_{2n+1} waren ihre Hydroxylderivate oder die Alkohole, wie $C_2H_5.OH$ Aethylalkohol, und deren Halogenaether.

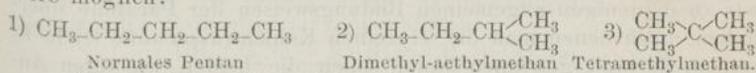
Nach A. W. Hofmann's Vorschlag bildete man später ihre Namen, indem man die Endsilbe „yl“ der Alkyle durch die Endsilbe „an“ ersetzte, also Methan von Methyl, Aethan von Aethyl, Propan von Propyl u. s. w.

Von dem vierten Glied der Reihe: Butan, C_4H_{10} sind, wie früher (S. 32) entwickelt wurde, zwei Structur-Isomere möglich:



In dem Namen Trimethylmethan für das mit dem normalen Butan isomere Butan oder Isobutan ist die Auffassung dieses Körpers als Methan, in dem drei Wasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt sind, zum Ausdruck gebracht.

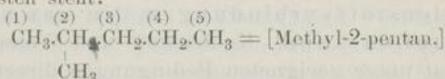
Für das fünfte Glied der Reihe: Pentan C_5H_{12} sind drei Isomere möglich:



Die Zahl der theoretisch möglichen Isomerien wächst nunmehr rasch: Hexan C_6H_{14} 6 Isomere, Heptan C_7H_{16} 9 Isomere, Octan C_8H_{18} 18 Isomere, Tridecan $C_{13}H_{28}$ 802 Isomere (B. 8, 1056; B. 13, 792).

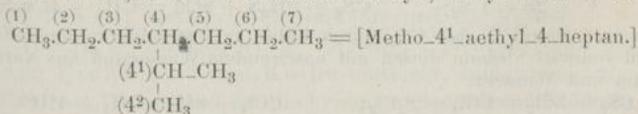
Vom fünften Glied der Reihe an bedient man sich zur Bildung der Namen der griechischen Zahlwörter.

Nach den „Genfer“ Vorschlägen (s. S. 48) wird für die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} die von A. W. Hofmann (J. 1865, 413) eingeführte Endung „an“ beibehalten. Die Kohlenwasserstoffe mit verzweigten Kohlenstoffketten werden als Alkylsubstitutionsproducte des längsten in ihrer Formel enthaltenen normalen Kohlenwasserstoffs betrachtet, und die Kohlenstoffatome dieses normalen Kohlenwasserstoffs werden numerirt. Man fängt an demjenigen Kohlenstoffatom zu zählen an, welchem die Seitenkette am nächsten steht:



Die Kohlenstoffatome eines längeren substituierenden Radicals werden ebenfalls numerirt und zwar mit zwei Zahlen, einmal jedes Atom mit der Zahl, welche die Stellung der Seitenkette an der normalen Hauptkette anzeigt, dann mit besonderen Zahlen von dem mit der Hauptkette verbundenen Kohlenstoffatom als eins an gezählt.

Tritt ein weiteres Alkoholradical an ein mittelständiges Kohlenstoffatom der Seitenkette, so wendet man für das substituierende Radical die Ausdrücke metho-, aetho- u. s. w. statt methyl-, aethyl- u. s. w. an:

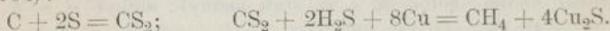


Die Ursache der Isomerie ist bei den Paraffinen die verschiedene Structur der Kohlenstoffkette oder des Kohlenstoffkerns. Diese Art der Isomerie nennt man daher Ketten- oder Kernisomerie (s. S. 33).

Bildungsweisen und Eigenschaften der Paraffine. Die Grenzkohlenwasserstoffe bilden sich bei der trockenen Destillation von Holz, Torf, bituminösem Schiefer, Braunkohle und Steinkohle, namentlich der wasserstoffreichen Boghead- und Cannelkohle; sie finden sich daher im Leuchtgas und in den leichten Theerölen. Fertig gebildet finden sie sich im Petroleum, besonders im amerikanischen, welches fast ausschliesslich aus ihnen besteht und alle, vom Methan bis zu den höchsten enthält. Aus diesen Gemischen sind die einzelnen Kohlenwasserstoffe nur sehr schwierig abzuscheiden. Ehe wir zu denjenigen allgemeinen Bildungsweisen der Paraffine übergehen, nach denen man die einzelnen Kohlenwasserstoffe leicht in reinem Zustand gewinnen kann, sollen die beiden wichtigen Anfangsglieder der Reihe Methan und Aethan abgehandelt werden.

Methan, Methylwasserstoff CH_4 , bildet sich bei der Verwesung organischer Substanzen und entwickelt sich daher in Sümpfen: Sumpfgas (Volta 1778) und in Kohlengruben: Grubengas, in denen es mit Luft gemengt die schlagenden Wetter bildet. In einigen Gegenden, so bei Baku im Kaukasus und in den Petroleumdistrikten Amerikas, entströmt es in grossen Mengen der Erde. Auch im Leuchtgas ist es in beträchtlicher Menge enthalten.

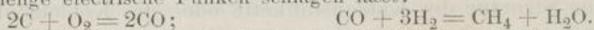
Die Synthese des Methans, des einfachsten Kohlenwasserstoffs, von dem sich alle Fettkörper ableiten lassen, ist besonders wichtig. Unter der Synthese einer Kohlenstoffverbindung versteht man ihren Aufbau aus den Elementen, oder aus solchen Kohlenstoffverbindungen, die man aus den Elementen darstellen kann. Kohlenstoff und Wasserstoff lassen sich in der That unter geeigneten Bedingungen direct miteinander vereinigen, allein dabei entsteht Acetylen $\text{CH}\equiv\text{CH}$ (S. 69) und nicht Methan. Wohl aber kann man Methan 1) aus dem durch unmittelbare Vereinigung der Elemente entstehenden Schwefelkohlenstoff CS_2 gewinnen, wenn man die Dämpfe dieses flüchtigen Körpers gemengt mit Schwefelwasserstoffgas über glühendes Kupfer leitet (Berthelot):



Oder man wandelt 2) den CS_2 durch Chlor in Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 um und reducirt alsdann diesen mit nasirendem Wasserstoff aus Natriumamalgam und Wasser:



3) Auch aus Kohlenoxyd und Wasserstoff entsteht CH_4 , wenn man durch das Gemenge electricische Funken schlagen lässt:



Der Methylalkohol oder Holzgeist: CH_3OH lässt sich in Methan überführen, indem man ihn zuerst in Jodmethyl (S. 100) umwandelt und

4) dieses
thyl CH_3

Im
hitzen vo
standthei
satz erfo
schmelzer

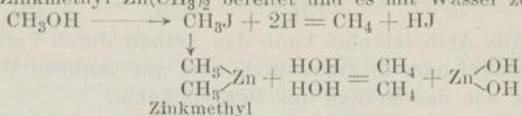
Da
starken I
Tempera
bei -155
Gasdichte
wenig lö
der, gelb

Be
Kohle un
dirt es in

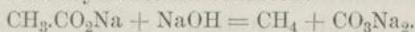
Un
stellen, s
streutem
Chlorsub
 $\text{CH}_4 +$
 $\text{CH}_3\text{Cl} +$
 $\text{CH}_2\text{Cl}_2 +$
 $\text{CHCl}_3 +$

Da
in Methy
Ae
1848 von
Addition
stoffe Ac
stoffbind
Acetylen
Wasserst

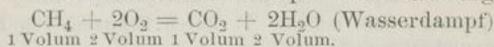
4) dieses mit nasirendem Wasserstoff reducirt, oder 5) aus dem Jodmethyl CH_3J das Zinkmethyl $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ bereitet und es mit Wasser zersetzt:



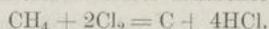
Im Laboratorium stellt man das Methan meist 6) durch Erhitzen von Natriumacetat mit Natronkalk dar. Der wirksame Bestandtheil des Natronkalks ist das Natriumoxydhydrat; der Kalkzusatz erfolgt, um das Glasgefäß vor der angreifenden Wirkung des schmelzenden Natronhydrates zu schützen:



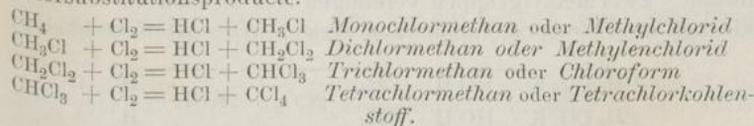
Das Methan ist ein farbloses, geruchloses Gas, das durch starken Druck und Kälte verdichtet werden kann; seine kritische Temperatur beträgt -82° , der kritische Druck 55 Atm. Es siedet bei -155 bis -160° , bei -164° beträgt sein spec. Gew. 0,415. Seine Gasdichte beträgt 8 ($\text{H} = 1$) oder 0,5598 ($\text{Luft} = 1$). In Wasser ist es nur wenig löslich, leichter in Alkohol. Es brennt mit schwach leuchtender, gelblicher Flamme und bildet mit Luft explosible Gemenge:



Bei andauerndem Durchleiten electricischer Funken wird es in Kohle und Wasserstoff zersetzt. Mit 2 Vol. Chlor gemengt explodirt es im direkten Sonnenlicht unter Ausscheidung von Kohle:

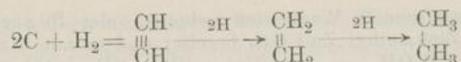


Um aus dem Methan reactionsfähige Verbindungen darzustellen, setzt man es der gemässigten Einwirkung von Chlor im zerstreutem Tageslicht aus, es entstehen dann unter Salzsäurebildung Chlorsubstitutionsproducte.

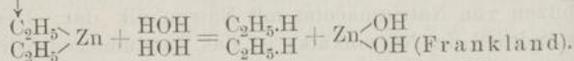
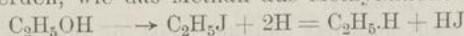


Das Methylchlorid vermittelt die Umwandlung von Methan in Methylalkohol, Aethan, Aethylalkohol und Essigsäure.

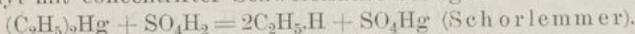
Aethan, Aethylwasserstoff, Dimethyl, Methylmethan CH_3CH_3 , 1848 von Frankland und Kolbe entdeckt, bildet sich 1) durch Addition von Wasserstoff an die beiden ungesättigten Kohlenwasserstoffe Acetylen und Aethylen unter Lösung der mehrfachen Kohlenstoffbindung. Wie beim Methan schon erwähnt wurde, entsteht Acetylen durch unmittelbare Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff:



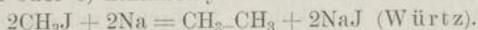
Aus Aethylalkohol kann das Aethan durch Vermittelung von 2) Jodaethyl oder 3) Zinkaethyl, also auf ähnliche Weise erhalten werden, wie das Methan aus Methylalkohol:



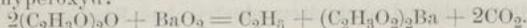
Anstatt Zinkaethyl mit Wasser, kann man auch 4) Quecksilberaethyl mit concentrirter Schwefelsäure zerlegen:



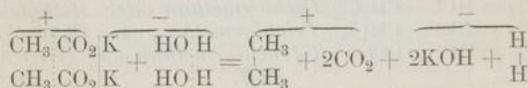
Die drei letzten Bildungsweisen begründeten die Auffassung des Aethans als *Aethylwasserstoff*. Die folgenden Reactionen zeigen, wie man Aethan aus zwei Methylresten aufbauen kann und begründen die Auffassung desselben als *Dimethyl*. Man lässt 5) auf Jodmethyl Natrium oder 6) Zinkmethyl einwirken:



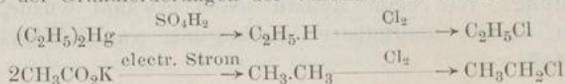
Bequemer erhält man es 7) durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Baryumhydroxyd:



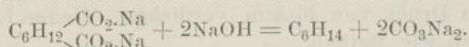
Theoretisch sehr wichtig ist 8) die von Kolbe 1848 entdeckte Bildung des Aethans durch Electrolyse einer concentrirten Lösung von essigsäurem Kalium (S. 69). Das Salz zerfällt in Kalium, seinen electropositiven Bestandtheil, der am negativen Pol auftritt, dort aus Wasser Wasserstoff abscheidend und in das unbeständige Radical CH_3CO_2 , welches am electropositiven Pol abgeschieden, sofort in CH_3 und CO_2 zerfällt. Zwei Methylgruppen vereinigen sich alsdann zu Dimethyl, wie sich zwei Wasserstoffatome zum Molecül Wasserstoff verbinden:



Kolbe und mit ihm Frankland waren der Ansicht, dass Aethylwasserstoff $C_2H_5.H$ verschieden sei von Dimethyl $CH_3.CH_3$. Mit der Valenztheorie war die Verschiedenheit von Aethylwasserstoff und Dimethyl unvereinbar. Durch die Umwandlung des Kohlenwasserstoffs aus $(C_2H_5)_2Hg$ und des durch Electrolyse von Kaliumacetat erhaltenen Kohlenwasserstoffs in das gleiche Aethylchlorid erbrachte 1863 Schorlemmer den Nachweis für die Identität von Aethylwasserstoff $C_2H_5.H$ und Dimethyl $CH_3.CH_3$, womit eine der Grundforderungen der Valenztheorie erfüllt war:

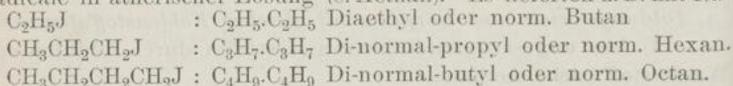


Aehnlich werden auch die zweibasischen Säuren zersetzt:



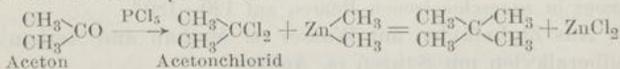
c) *Bildungsweisen, die in der Vereinigung vorher nicht direct miteinander gebundener Alkyle bestehen.*

7) Methode von Würtz: Einwirkung von Natrium (oder reducirtem Silber oder Kupfer) auf die Bromide oder Jodide der Alkoholradicale in ätherischer Lösung (s. Aethan). Es lieferten z. B. mit Na:



Besonders gut geht die Reaction bei hochmolecularen normalen Alkyljodiden, so erhielten Hell und Hägele durch Schmelzen von Myricyljodid mit Natrium das Hexacontan $\text{C}_{60}\text{H}_{120}$, eine Verbindung, welche die längste bis jetzt bekannte normale Kohlenstoffkette enthält (B. 22, 502).

8) Einwirkung von Zinkalkylen auf Halogenalkyle (s. Aethan) und Ketonchloride. Aus Acetonchlorid oder β -Dichlorpropan entsteht mit Zinkmethyl das Tetramethylmethan:



9) Durch Electrolyse der Alkalisalze von Fettsäuren in conc. wässriger Lösung (siehe Aethan).

Synthetische Methoden. Die letzte Gruppe von Reactionen sind synthetische Methoden, die zum Aufbau von Kohlenwasserstoffen dienen. Bei der Bildungsweise des CH_4 aus CS_2 und H_2S wurde auseinandergesetzt, was man ganz allgemein unter der Synthese einer Kohlenstoffverbindung versteht. Eine besondere Bedeutung für den Aufbau der Kohlenstoffverbindungen beanspruchen diejenigen Reactionen, durch welche Kohlenstoffatome, die vorher nicht miteinander verbunden waren, sich miteinander verbinden. Denn die unermessliche Zahl der Kohlenstoffverbindungen ist in erster Linie auf die Verbindungsfähigkeit der Kohlenstoffatome untereinander zurückzuführen. Man bezeichnet derartige Reactionen als synthetische Methoden der organischen Chemie im engeren Sinne. Wir werden sie im Nachfolgenden mit dem Ausdruck Kernsynthesen bezeichnen, sie verknüpfen die Glieder einer homologen Reihe und die homologen Reihen untereinander genetisch und führen die offenen Kohlenstoffketten in geschlossene Ketten oder Ringe über.

Für die Erkenntniss der Structur einer Kohlenstoffverbindung

ist ihr A
bekannte

Eig

Reihe sin
nen und
farblose
ruch. Di
decan C
Glieder s
Die Siede
beträgt d
30°, späte

Die
Propans
bekannte
sind beka

C_3H_8

C_4H_{10}

C_5H_{12}

C_6H_{14}

C_7H_{16}

C_8H_{18}

Au
Isomeren
punkte b
wassersto
der Anhä
isomerer
den wir
In der fo
spec. Gev

Hepta

Octan

Nonan

Decan

Undec

Dodec

ist ihr Aufbau, ihre Synthese aus Kohlenstoffverbindungen von bekannter Structur eines der wichtigsten Hilfsmittel.

Eigenschaften der Paraffine. Die niedrigsten Glieder der Reihe sind bei gewöhnlicher Temperatur Gase bis zu den Butanen und dem Tetramethylmethan. Die mittleren Glieder sind farblose Flüssigkeiten von schwachem, aber charakteristischem Geruch. Die höheren Glieder von dem bei 18° schmelzenden Hexadecan $C_{16}H_{34}$ an sind feste krystallinische Körper. Die höchsten Glieder sind nur unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig. Die Siedepunkte steigen mit den Molekulargewichten, und zwar beträgt die Differenz für den Unterschied von CH_2 anfangs gegen 30°, später bei den höheren Gliedern 25—13°.

Die nachfolgende Zusammenstellung enthält Siedepunkte des Propan, der beiden Butane, der drei Pentane und der fünf bekannten Hexane. Sämmtliche theoretisch denkbaren Isomeren sind bekannt:

		Structurformel	Siedepunkt unter 760 mm
C_3H_8	Propan	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	-38—39°
C_4H_{10}	norm. Butan	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	+ 0°
	Trimethylmethan	$CH_3 \cdot CH(CH_3)_2$	-17°
	norm. Pentan	$CH_3[CH_2]_3CH_3$	+ 38°
C_5H_{12}	Dimethyläthylmethan	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	+ 30°
	Tetramethylmethan	$C(CH_3)_4$	+ 10°
	norm. Hexan	$CH_3[CH_2]_4CH_3$	+ 71°
C_6H_{14}	Methyldiaethylmethan	$CH_3 \cdot CH(C_2H_5)_2$	+ 64°
	Dimethylpropylmethan	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	+ 62°
	Diisopropyl	$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(CH_3)_2$	+ 58°
	Trimethyläthylmethan	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$	+ 43—48°

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass unter den Isomeren die von normaler Structur (S. 32) die höchsten Siedepunkte besitzen; am niedrigsten sieden die quaternären Kohlenwasserstoffe. Als allgemeines Gesetz lässt sich angeben, dass mit der Anhäufung von Methylgruppen im Molecül die Siedepunkte isomerer Körper erniedrigt werden. Derselben Gesetzmässigkeit werden wir später bei anderen homologen Reihen wieder begegnen. In der folgenden Zusammenstellung sind die Schmelz-, Siedep. und spec. Gew. der bekannt gewordenen normalen Paraffine enthalten.

		Schmelzpt.	Siedetp.	Specif. Gew.
Heptan	C_7H_{16}	—	98,4°	0,7006 (0°)
Octan	C_8H_{18}	—	125,5°	0,7188 (0°)
Nonan	C_9H_{20}	-51°	149,5°	0,7330 (0°)
Decan	$C_{10}H_{22}$	-32°	173°	0,7456 (0°)
Undecan	$C_{11}H_{24}$	-26,5°	194,5°	0,7745 bei dem
Dodecan	$C_{12}H_{26}$	-12°	214°	0,773 Schmelzpt.

		Schmelzp.	Siedetp.	Specif. Gew.
Tridecan	$C_{13}H_{28}$	-6,2 ⁰	234 ⁰	0,775
Tetradecan	$C_{14}H_{30}$	+5,5 ⁰	252,5 ⁰	0,775
Pentadecan	$C_{15}H_{32}$	+10 ⁰	270,5 ⁰	0,775
Hexadecan	$C_{16}H_{34}$	+18 ⁰	287,5 ⁰	0,775
Heptadecan	$C_{17}H_{36}$	+22,5 ⁰	303 ⁰	0,776
Octadecan	$C_{18}H_{38}$	+28 ⁰	317 ⁰	0,776
Nonadecan	$C_{19}H_{40}$	+32 ⁰	330 ⁰	0,777
Eicosan	$C_{20}H_{42}$	+36,7 ⁰	205 ⁰	0,777
Heneicosan	$C_{21}H_{44}$	+40,4 ⁰	215 ⁰	0,778
Docosan	$C_{22}H_{46}$	+44,4 ⁰	224,5 ⁰	0,778
Tricosan	$C_{23}H_{48}$	+47,7 ⁰	234 ⁰	0,778
Tetracosan	$C_{24}H_{50}$	+51,1 ⁰	243 ⁰	0,778
Heptacosan	$C_{27}H_{56}$	+59,5 ⁰	270 ⁰	0,779
Hentriacontan	$C_{31}H_{64}$	+68,1 ⁰	302 ⁰	0,780
Dotriacontan	$C_{32}H_{66}$	+70,0 ⁰	310 ⁰	0,781
Pentatriacontan	$C_{35}H_{72}$	+74,7 ⁰	331 ⁰	0,781
Dimyricyl	$C_{60}H_{122}$	+102 ⁰	—	—

In Wasser sind die Grenzkohlenwasserstoffe unlöslich; leicht lösen sich besonders die niederen und mittleren Glieder der Reihe in Alkohol und Aether. Die Löslichkeit in diesen beiden Lösungsmitteln nimmt mit höher steigendem Moleculargewicht ab und das bei 102⁰ schmelzende Dimyricyl $C_{60}H_{122}$ ist in ihnen kaum noch löslich.

Die specifischen Gewichte der flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe nehmen mit den Moleculargewichten zu, sind aber stets geringer als das des Wassers. Sehr bemerkenswerth ist, dass das specif. Gewicht der höheren Glieder bei ihrer Schmelztemperatur sehr nahe dasselbe ist, es steigt von 0,773 für Dodecan $C_{12}H_{26}$ nur bis zu 0,781 für Pentatriacontan $C_{35}H_{72}$; mithin sind die Molecularvolumen den Moleculargewichten nahezu proportional (B. 15, 1719, A. 223, 268).

Die Grenzkohlenwasserstoffe werden weder von Brom noch von Schwefelsäure absorbirt, wodurch sie leicht von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen unterschieden und getrennt werden können. Ueberhaupt sind sie nur wenig reactionsfähig und sehr beständig, daher wie oben schon erwähnt auch ihre Bezeichnung als Paraffine. Durch rauchende Salpetersäure, wie auch durch Chromsäure werden sie in der Kälte fast gar nicht angegriffen; beim Erhitzen aber verbrennen sie meist direct zu Kohlendioxyd und Wasser. Dagegen gelang es neuerdings, durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure das n-Hexan und n-Octan zu nitiren (s. Nitroderivate der Paraffine). Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom bilden sie Substitutionsproducte. Vermittelst dieser Producte können die Paraffine, worauf bereits bei dem Methan und Aethan hingewiesen wurde, dann leicht in andere Derivate übergeführt werden.

Technische Gewinnung der Grenzkohlenwasserstoffe.

Die technisch leicht zugänglichen Grenzkohlenwasserstoffe

werde
verwe
als Sch
für die
Steinöl,
Krim a
in Ung
in Deut
ist nur
die thei
und ne
Verwan

U
sich hier
1889 be
Russland
von im
halt, wä
stellt (s.

I
Flüssig
die flüch
Aspha
schieden
Product
trocken
Destilla
nischen
Ochse

D
Grenzk
einige
Zustand
30—360
aus ihm
Petrol
50—60
leumb
wechsel
und bes
90—120
petrol
Rich

werden in ausserordentlichen Mengen zur Beleuchtung und Heizung verwendet, ferner zur Auflösung von Fetten, Oelen und Harzen, als Schmiermittel für Maschinen und als Salben. Am wichtigsten für die Industrie ist das reiche Vorkommen von Erdöl, *Petroleum*, *Steinöl*, *Naphta*, vor allem in Pennsylvanien und in Canada, in der Krim am schwarzen Meer und in Baku am caspischen Meer, sowie in Ungarn, Galizien und Rumänien. Das Vorkommen von Erdöl in Deutschland am Tegernsee, im Hannover'schen und im Elsass ist nur ein beschränktes. Seit dem Jahre 1859 hat man begonnen, die theils schon im Alterthum bekannten Erdölquellen auszubeuten und neue zu erbohren. (Genauerer s. Höfer: Das Erdöl und seine Verwandten, 1888.)

Um sich einen Begriff von den Mengen zu verschaffen, um die es sich hier handelt, mögen folgende Angaben einige Anhaltspunkte geben: 1889 betrug die Roh-Erdölgewinnung in Amerika ca. 35 000 000 Fass, in Russland ca. 21 000 000 Fass, in den übrigen Ländern 1 700 000 Fass, davon im Elsass 45 000, in Hannover 6000 Fass, das Fass zu 159 Liter Inhalt, während sich der Verbrauch in Deutschland auf etwa 4 000 000 Fass stellt (s. F. Fischer, Hdb. d. ch. Technologie, 1893, S. 128).

Im rohen Zustande bilden die Erdöle dicke, ölige, braune Flüssigkeiten mit grünlichem Reflex. An der Luft verlieren sie die flüchtigeren Bestandtheile, werden dick und bilden zuletzt den Asphalt. Die Erdöle verschiedener Herkunft sind durchaus verschieden zusammengesetzt. Wahrscheinlich sind die Erdöle das Product einer durch die Erdwärme unter hohem Druck bewirkten trockenen Destillation von Fettbestandtheilen fossiler Thiere. Durch Destillation von Fischthran unter Druck entstehen dem amerikanischen Petroleum ähnliche Producte (Engler, B. 21, 1816; 26, 1449; Oehsenius, B. 24, R. 594).

Das amerikanische Petroleum besteht fast ausschliesslich aus Grenzkohlenwasserstoffen, enthält aber auch in geringer Menge einige Benzolkohlenwasserstoffe (Cumol und Mesitylen). Im rohen Zustande besitzt es ein spec. Gew. von 0,8—0,92 und destillirt von 30—360° und höher über. Durch fractionirte Destillation werden aus ihm verschiedene technisch verwerthbare Producte gewonnen: Petroleumäther, mit dem spec. Gew. 0,665—0,67, destillirt gegen 50—60° und besteht hauptsächlich aus Pentan und Hexan; Petroleumbenzin, nicht mit dem Benzol des Steinkohlentheers zu verwechseln, hat ein spec. Gew. von 0,68—0,72, destillirt gegen 70—90° und besteht hauptsächlich aus Hexan und Heptan; Ligroïn, von 90—120° siedend, besteht wesentlich aus Heptan und Octan; Brennpetroleum oder raffinirtes Petroleum, siedet von 150—300° und

zeigt ein spec. Gew. von 0,78—0,82. (Apparate von Engler und von Abel zur Prüfung des Petroleums auf seine Entzündungstemperatur s. Elsner: die Praxis des Chemikers (1893), S. 399 u. 401.) Die höher siedenden Fractionen finden als Schmieröle (Vulcanöl, lubricatingoil) Anwendung; in geringer Menge werden aus ihnen auch Vaseline und Paraffin (s. unten) gewonnen.

Das kaukasische Petroleum (aus Baku) hat ein höheres spec. Gew. als das amerikanische und beginnt erst gegen 150⁰ zu destilliren. Es enthält aromatische Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (C_8H_6 bis $C_{10}H_{14}$), ferner sog. condensirte Naphtene C_nH_{2n-8} (B. 19, R. 672); letztere finden sich auch in den deutschen Erdölen und Braunkohlenölen (B. 20, 595). Der in Schwefelsäure unlösliche Antheil des kaukasischen Petroleums besteht fast ausschliesslich aus Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} , den Naphtenen, die zu den Cycloparaffinen (S. 83) gehören und identisch sind mit den Hydrirungsproducten der aromatischen Kohlenwasserstoffe: Hexahydroxylol = Octonaphten, Hexahydromesitylen = Nomaphten (B. 16, 1873; 18, R. 186; 20, 1850, R. 570).

Das galizische Petroleum steht seiner Zusammensetzung nach zwischen dem amerikanischen und dem kaukasischen (A. 220, 188).

Das deutsche Petroleum (aus Tegernsee und Oelheim) enthält ebenfalls Benzole (mit Schwefelsäure ausziehbar) und besteht grösstentheils aus Grenzkohlenwasserstoffen und sog. Naphtenen (Krämer, B. 20, 595). Ausserdem kommen in allen Petroleumarten auch die eigenthümlichen *Petrolsäuren* vor (Beilstein, Hdb. d. org. Ch. III. Aufl. 522).

Ganz ähnliche Producte wie aus dem amerikanischen Petroleum werden auch aus dem Theeröle abgeschieden, welches durch trockene Destillation von Cannelkohle (in Schottland) und von Braunkohle (in der Provinz Sachsen) gewonnen wird; die aus letzteren erhaltenen Brennöle führen meist den Namen Photogen und Solaröl. Ausser den flüssigen Kohlenwasserstoffen finden sich in diesen Theerölen grosse Mengen von festen Paraffinen.

Mit dem Namen Paraffin bezeichnet man gewöhnlich die höchstsiedenden (über 300⁰) festen Kohlenwasserstoffe, welche durch Destillation des aus Holz, Torf, Braunkohle und bituminösem Schiefer gewonnenen Theeres erhalten werden. Entdeckt wurde das Paraffin 1830 von Reichenbach im Buchenholztheer. In geringer Menge finden sie sich im amerikanischen Petroleum, in beträchtlicher Menge im Petroleum von Baku. In freiem festem Zustande bilden sie die Erdwachsarten: Ozokerit (in Galizien, Rumänien und Tscheleken, einer Insel im caspischen Meer, B. 16, 1547), Nefitigil (in Baku). Zur Reinigung werden die Rohparaffine mit conc. Schwefelsäure, welche die harzigen Bestandtheile zerstört, behandelt und dann nochmals destillirt. Ohne Destillation gebleichter Ozokerit führt den Namen Ceresin und dient als Ersatz des Bienenwachses. Leichtflüssige Paraffine, zwischen 30—40⁰ schmelzend

werde
wendu
scheine
Alkoho
arten B
einem C
scheine
halten.
dig und
der Ein
Substitu

D
den Gr
Sie ent
je 2 Af
ausdrü
Olefine
Kohlens
durch s
D
radicale
Endsilbe
Namen
Aethyl,
ten Bind

D
=CH₂,
halten v
dem ers
Propyle
isomer,
stoffe:

werden Vaseline genannt und finden als Salbenkörper Anwendung.

In reinem Zustande bildet das Paraffin eine weisse, durchscheinende, blättrig krystallinische Masse, die in Aether und heissem Alkohol löslich ist. Der Schmelzpunkt der verschiedenen Paraffinarten liegt zwischen 45° und 70° . Sie bestehen hauptsächlich aus einem Gemenge von über 300° siedenden Grenzkohlenwasserstoffen, scheinen aber auch Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n} zu enthalten. In chemischer Beziehung ist das Paraffin äusserst beständig und wird von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen. Bei der Einwirkung von Chlor auf geschmolzenes Paraffin entstehen Substitutionsproducte.

B. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

1. C_nH_{2n} : Olefine, Alkylene.
2. C_nH_{2n-2} : Acetylenreihe.
3. C_nH_{2n-2} : Diolefinreihe.
4. C_nH_{2n-4} : Olefinacetylenreihe.
5. C_nH_{2n-6} : Diacetylenreihe.

1. Olefine oder Alkylene C_nH_{2n} .

Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe unterscheiden sich von den Grenzkohlenwasserstoffen durch einen Mindergehalt von 2H. Sie enthalten sämmtlich zwei benachbarte Kohlenstoffatome durch je 2 Affinitäten miteinander verbunden, oder wie man sich auch ausdrückt, sie enthalten eine doppelte Kohlenstoffbindung. Die Olefine addiren leicht, und zwar stets unter Lösung der doppelten Kohlenstoffbindung, zwei einwerthige Atome oder Radicale, wodurch sie in Paraffine oder Derivate derselben übergehen.

Die Namen der Olefine werden aus den Namen der Alkoholradicale mit gleichem Kohlenstoffgehalt gebildet durch Anhängung der Endsilbe „en“: Aethylen aus Aethyl, Propylen aus Propyl. Die „Genfer Namen“ ersetzen das yl des Alkoholradicals durch „en“: [Aethen] aus Aethyl, [Propen] aus Propyl. Bei längeren Ketten ist die Stelle der doppelten Bindung durch eine zugesetzte Zahl bezeichnet (S. 48).

Die dem Kohlenoxyd CO entsprechende Wasserstoffverbindung $=CH_2$, das Methylen konnte bis jetzt so wenig wie das $-CH_3$ erhalten werden, stets verbanden sich zwei $=CH_2$ -Gruppen zu Aethylen, dem ersten Glied der Reihe. Vom zweiten Glied der Reihe, dem Propylen, an sind mit den Olefinen ringförmige Kohlenwasserstoffe isomer, die sog. Cycloparaffine oder cyclischen Grenzkohlenwasserstoffe:

- mit Propylen ist isomer *Trimethylen* [Cyclopropan] $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$
- mit den 3 Butylenen ist isomer *Tetramethylen* [Cyclobutan] $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$
- mit den 5 Amylenen ist z. B. isomer *Pentamethylen* [Cyclopentan] $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$
- mit den Hexylenen ist z. B. isomer *Hexamethylen* [Cyclohexan] Hexahydrobenzol $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$
- mit den Heptylenen ist z. B. isomer *Suberen* Heptamethylen [Cycloheptan] $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$

Im chemischen Charakter stehen die Cycloparaffine den Paraffinen näher als den mit ihnen isomeren Olefinen, denn sie enthalten nur einfach miteinander verbundene Kohlenstoffatome. Es fehlt ihnen meist die Additionsfähigkeit, denn eine Addition kann sich nur unter Spaltung des Ringes vollziehen. Mit ihren Abkömmlingen bilden die Cycloparaffine den Uebergang von den Fettkörpern zu den aromatischen Substanzen. Bei der Besprechung der Olefine bleiben sie ausser Betracht.

Isomerien treten bei den Olefinen erst bei dem Butylen auf, von welchem drei Modificationen denkbar und bekannt sind:

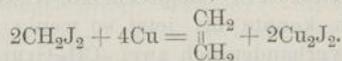
- 1) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ 2) $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$ 3) $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$
 Butylen [Buten 1] Pseudobutylen [Buten 2] Isobutylen [Methyl-propen]

Von der Formel C_5H_{10} sind fünf isomere Olefine möglich u. s. w.

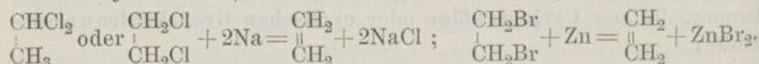
Der Typus für die Olefine ist das Aethylen, das zunächst eingehend betrachtet werden soll.

Aethylen $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ [*Aethen*], *Elayl*, *ölbildendes Gas* genannt, weil es sich mit Chlor zu einem ölförmigen Körper, dem Aethylenchlorid (S. 102) verbindet. Von dieser Eigenschaft ist der Name Olefine für die homologe Reihe abgeleitet. Das Aethylen entsteht bei der trockenen Destillation vieler organischer Substanzen, das Steinkohlenleuchtgas enthält 4–5 pCt. davon.

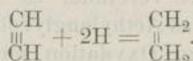
Bildungsweisen. 1) Aus Methylenjodid CH_2J_2 beim Erhitzen mit Cu auf 100° im Einschmelzrohr (Butlerow):



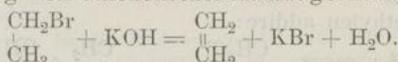
2) Durch Einwirkung von Natrium auf Aethylidenchlorid (Tollens) und Aethylenchlorid, sowie durch Zink aus Aethylenbromid:



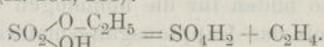
3) Aus Acetylenkupfer mit Zink und Ammoniak:



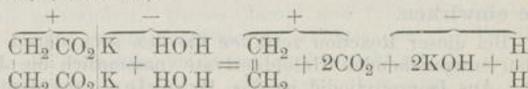
4) Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Bromäthyl:



5) Aus Aethylschwefelsäure (S. 144) durch Erhitzen. Diese Bildungsweise wird im Laboratorium gewöhnlich zur Darstellung des Aethylens verwendet (A. 192, 244):

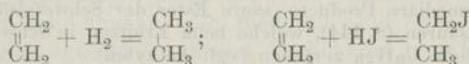


6) Durch Electrolyse einer concentrirten Lösung von bernsteinsäurem Kalium (s. Aethan) (Kekulé):

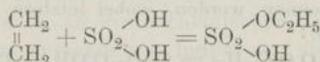


Das Aethylen ist ein farbloses Gas, von eigenthümlichem süßlichem Geruch. In Wasser ist es nur wenig löslich; Alkohol und Aether lösen gegen 2 Vol. Bei 0° wird es durch den Druck von 42 Atmosphären verflüssigt. Es schmilzt bei -169°, siedet unter gew. Druck bei -105° und eignet sich zur Erzeugung sehr niedriger Temperaturen. Es brennt mit helleuchtender Flamme, indem es anfangs in CH₄ und Kohle zerfällt (B. 26, R. 9). Ein Gemenge von Aethylen und Chlor brennt angezündet mit stark russender Flamme langsam ab. Mit Sauerstoff (3 Vol.) bildet es ein heftig explodirendes Gemenge.

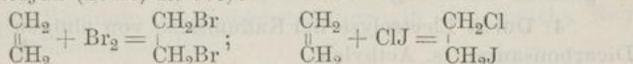
1) Mit Wasserstoff verbindet es sich unter Einwirkung von Platinmohr zu C₂H₆ schon bei gewöhnlicher Temperatur. 2) Von rauchender Jodwasserstoffsäure wird es unter Bildung von C₂H₅J absorbiert:



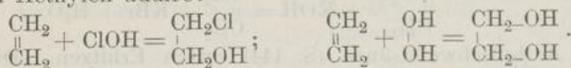
3) Mit Schwefelsäure vereinigt es sich bei 160–174° zu Aethylschwefelsäure:



4) Mit Chlor und Brom verbindet es sich sehr leicht, ebenso mit in Alkohol gelöstem Jod und mit den beiden Modificationen von einfach Chlorjod (B. 26, R. 368):



5) Mit unterchloriger Säure verbindet es sich zu dem Monochlorhydrin des Glycols. 6) Das Aethylenglycol selbst aber entsteht aus Aethylen durch vorsichtige Oxydation mit einer verdünnten Kaliumpermanganatlösung, welches wirkt als ob sich Wasserstoffsperoxyd an Aethylen addire:



Die Homologen des Aethylens. Wie für das Aethylen der Aethylalkohol, so bilden für die homologen Olefine die Homologen des Aethylalkohols das Hauptausgangsmaterial.

Bildungsweisen. 1) Man lässt auf die aus den Alkoholen leicht zu erhaltenden Halogenalkyle alkoholische Kali- oder Natronlauge einwirken.

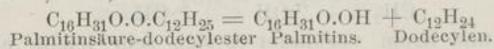
Bei dieser Reaction zerfallen die den secundären und tertiären Alkoholen entsprechenden Haloidderivate (namentlich die Jodide) besonders leicht. Aus Isopropyljodid ist das Propylen, aus dem Jodid des norm. Butylalkohols das α -Butylen, aus dem Jodid des sec. Butylalkohols das β -Butylen und aus dem Jodid des tertiären Butylalkohols das Isobutylen gewonnen worden und ebenso viele andere. Dieselbe Umwandlung findet beim Erhitzen mit Bleioxyd statt (B. 11, 414). Die tertiären Jodide liefern auch mit Ammoniak Olefine.

2) Man destillirt die einwerthigen Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ mit wasserentziehenden Mitteln, wie Schwefelsäure, Chlorzink und Phosphorsäure- oder Borsäure-anhydrid, wobei denselben 1 Mol. Wasser entzogen wird. Dabei entstehen neben den normalen Olefinen isomere und polymere Verbindungen.

Besonders leicht zerfallen die secundären und tertiären Alkohole. Die höheren Alkohole, welche nicht unzersetzt flüchtig sind, erleiden eine derartige Zersetzung schon beim Erhitzen; so entsteht beim Destilliren des Cetylalkohols $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$: Ceten $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Alkohole entstehen zuerst als intermediäre Producte saure Ester der Schwefelsäure, die sog. Aetherschwefelsäuren (S. 144), welche beim Erhitzen in Schwefelsäure und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} zerfallen (vgl. Aethylen).

Die höheren Olefine können sehr zweckmässig aus den entsprechenden Alkoholen auch durch Destillation ihrer mit den höheren Fettsäuren gebildeten Ester gewonnen werden, wobei letztere in Olefin und Säure zerfallen (B. 16, 3018):



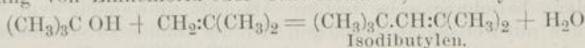
3) Aus den Halogenadditionsproducten der Olefine durch Wegnahme des Halogens durch Metalle (s. Aethylen).

4) Durch Electrolyse der Kaliumsalze von einigen gesättigten Dicarbonsäuren (s. Aethylen).

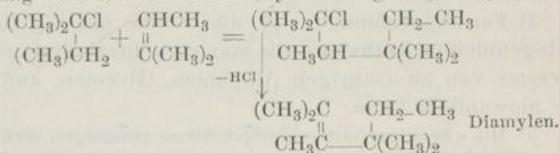
5) Auch durch Einwirkung von Zinkalkylen auf bromsubstituirte Olefine z. B. $\text{CH}_3\text{-CHBr}$, welches mit $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ das α -Butylen oder Aethylaethylen ergibt.

6) Nach der Würtz'schen Reaction (S. 78) sind ebenfalls Olefine bereitet worden.

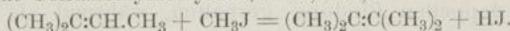
7) Bemerkenswerth ist die Bildung von höheren Alkylenen bei der Zusammenwirkung der niederen Glieder mit tertiären Alkoholen oder Alkyljodiden. So entsteht aus tertiärem Butylalkohol und Isobutylen, unter Mitwirkung von Zinkchlorid oder Schwefelsäure, Isodibutylen (A. 189, 65):



Die Wirkung des ZnCl_2 ist auf die Bildung additioneller Verbindungen zurückzuführen z. B. vereinigen sich Trimethylaethylen und ZnCl_2 zu $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{ZnCl}_2):\text{CHCH}_3$, einer krystallisirten Verbindung, die sich mit Wasser in Dimethylaethylcarbinol mit HCl in das Chlorid des Dimethylaethylcarbinols umwandelt. Dieses Chlorid und Trimethylaethylen verbinden sich zu einem gesättigten Chlorid, welches bei der Destillation unter Abspaltung von Salzsäure in Diamylen übergeht (B. 25, R. 865):



Beim Erhitzen von β -Isoamylen (S. 89) mit Methyljodid und Bleioxyd entsteht Tetramethylaethylen (B. 16, 398):



Schliesslich entstehen die Olefine, neben den Grenzkohlenwasserstoffen, bei der trockenen Destillation vieler complicirter Kohlenstoffverbindungen und sind daher im Leuchtgas und in den Theerölen enthalten (s. Aethylen).

Eigenschaften und Umwandlungen der Olefine: Ihren physikalischen Eigenschaften nach sind die Olefine den Grenzkohlenwasserstoffen sehr ähnlich; die niederen sind Gase, die mittleren aetherische Flüssigkeiten, während die höheren (von $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ an) feste Körper bilden. Ihre Siedepunkte liegen meistens um einige Grad höher als die der entsprechenden Grenzkohlenwasserstoffe.

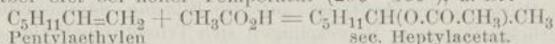
Dagegen sind sie in ihren chemischen Eigenschaften von den Paraffinen durchaus verschieden, indem sie sich, wie wir das bei dem Aethylen erfahren haben, durch ihre Additionsfähigkeit auszeichnen. Die Olefine sind ungesättigte Verbindungen und vermögen direct zwei einwerthige Atome oder Gruppen zu binden, wobei die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome in die einfache übergeht. So verbinden sie sich:

1) Mit nascirendem Wasserstoff zu Paraffinen mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome (s. Aethylen).

2) Mit HCl, HBr und besonders leicht mit HJ.

An die mono- und dialkylierten Aethylene lagern sich die Halogenwasserstoffsäuren so an, dass sich das Halogen vorzugsweise mit dem Kohlenstoffatom verbindet, an dem die geringste Anzahl von Wasserstoffatomen steht. Da sich derartige mono- und dialkylsubstituierte Aethylene aus den geeigneten primären Alkoholen durch Abspaltung von Wasser darstellen lassen, so kann man mit Hilfe dieser Reactionen primäre Alkohole in secundäre, beziehungsweise tertiäre Alkohole umwandeln (vgl. S. 117).

Auch mit Fettsäuren vermögen sich die Olefine zu verbinden (B. 25, R. 463), aber erst bei hoher Temperatur (290—300°), z. B.:



3) Mit concentrirter Schwefelsäure verbinden sich die Olefine zu Alkylschwefelsäuren (s. Aethylen), eine Reaction, die man benutzen kann, um Olefine in Alkohole umzuwandeln und sie von Paraffinen zu trennen (s. S. 80).

4) Ferner verbinden sich die Olefine mit Cl₂, Br₂, J₂, ClJ zu Dihalogeniden (s. Aethylen), die man als neutrale Halogenwasserstoffsäureester von zweisäurigen Alkoholen, Glycolen, auffassen und in diese umwandeln kann.

5) Mit wässriger unterchloriger Säure vereinigen sich die Olefine zu den sog. Chlorhydrinen, den sauren Salzsäureestern der Glycole (s. Aethylen).

6) Durch energische Oxydation werden die Olefine an der Stelle der doppelten Bindung gespalten, während sie unter der Einwirkung verdünnter Permanganatlösung in Glycole übergehen (B. 21, 1230, 3359).

Durch die drei letzten Reactionen ist man im Stande, einsäurige Alkohole in zweisäurige Alkohole (s. d.) umzuwandeln. Die Olefine spielen die Vermittlerrolle.

7) Mit N₂O₃ und N₂O₄ verbinden sich die Olefine zu sog. Nitrositen und Nitrosaten (s. diese), das sind Nitrite und Nitrate der Oxime von Oxyaldehyden und Oxyketonen. Auch Nitrosylchlorid können die Olefine addiren (B. 12, 169).

Polymerisation der Olefine. Durch Einwirkung von etwas verdünnter Schwefelsäure, von Chlorzink, Fluorbor und anderen Substanzen erleiden viele Olefine schon bei mittlerer Temperatur eine Polymerisirung durch Verkettung mehrerer Molecüle. So entstehen aus dem Isoamylen C₅H₁₀; Diisoamylen C₁₀H₂₀, Triisoamylen C₁₅H₃₀ u. a. m. Aehnlich verhalten sich auch Propylen und Butylen; dagegen wird Aethylen weder durch Schwefelsäure noch Fluorbor condensirt. Die hierbei entstehenden Polymeren gehören ebenfalls in die Reihe der Olefine, sie enthalten ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatompaar.

I
Polymer
Alkylen
unter der
den Form

es entste
alkohol,
dibutylen
W
seine un
(s. S. 10

D
der isom
substitu

Propy
Aethy
sym.
unsyn
norm.
α-
Isoprop
α-
sym.

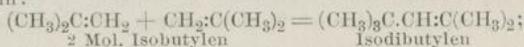
β-
unsyn
7-
7-
Trim
β-
V

amylen e
lenhyd
β-Isoamy
handlung
Schüttelt
die mit
(und etw
Wasser
gelöste C

N
lenwass

D
schiefer
schiefer

Die Art und Weise der Verkettung der Kohlenstoffatome bei der Polymerisation ist wahrscheinlich durch die verschiedene Structur der Alkylen beeinflusst. Die Bildung und Structur des aus dem Isobutylen unter dem Einfluss von Schwefelsäure entstehenden Isodibutylen entspricht den Formeln:



es entsteht hierbei wahrscheinlich als Zwischenproduct tertiärer Butylalkohol, welcher sich dann mit einem zweiten Molekül Isobutylen zu Isodibutylen condensirt (vergl. S. 87).

Während das Aethylen nicht verändert wird, polymerisiren sich seine unsymmetrischen Halogen-Substitutionsproducte meist sehr leicht (s. S. 107).

Die nachfolgende Zusammenstellung enthält die Siedepunkte der isomeren Butylene und Amylene, die am bequemsten als Alkylsubstitutionsproducte des Aethylens bezeichnet werden.

Propylen	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	-40^0 gasförmig.
Aethylaethylen	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	-5^0
sym. Dimethylaethylen	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_3$	$+1^0$
unsym. Dimethylaethylen	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	-6^0
norm. Propylaethylen	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$+39^0$
α -Amylen		
Isopropylaethylen	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}=\text{CH}_2$	$+21^0$
α -Isoamylen		
sym. Methylaethylaethylen	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_3$	$+36^0$
β -Amylen		
unsym. Methylaethylaethylen	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$+31-32^0$
γ -Amylen		
Trimethylaethylen	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}.\text{CH}_3$	$+36^0\text{8}$.
β -Isoamylen		

Von diesen Verbindungen besitzt das Trimethylaethylen oder β -Isoamylen eine gewisse Bedeutung, weil es zur Darstellung des sog. Amylenhydrates oder tertiären Amylalkohols (S. 131) Verwendung findet. Das β -Isoamylen bildet den Hauptbestandtheil des aus dem Fuselöl durch Behandlung mit ZnCl_2 entstehenden Gemenges von Olefinen (A. 190, 332). Schüttelt man das Rohamylen in der Kälte (bei -20^0) mit Schwefelsäure, die mit $\frac{1}{2}$ —1 Volum Wasser verdünnt ist, so löst sich das β -Isoamylen (und etwa vorhandenes γ -Amylen) zu Amylschwefelsäure, aus welcher mit Wasser Dimethyl-aethylcarbinol $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}_3$ entsteht. Das ungelöste Oel enthält hauptsächlich Pentan und α -Amylen.

Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Nach dieser empirischen Formel sind zwei Gruppen von Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt:

die Acetylene mit einer dreifachen Bindung,

die Allylene mit zwei doppelten Bindungen.

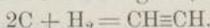
Die Allylene bezeichnet man auch als Diolefine. Diese Verschiedenheit der Structur äussert sich sehr deutlich in einem verschiedenen chemischen Verhalten, indem nur die Acetylene (mit

der Gruppe $\equiv\text{CH}$), die Fähigkeit besitzen, mit Kupfer und Silber Verbindungen einzugehen, in denen der Wasserstoff der Gruppe $\equiv\text{CH}$ durch Metalle vertreten ist. Die „Genfer Namen“ (S. 48) der Acetylene bildet man durch Ersatz der Endsilbe yl der Alcoholradicale mit gleichem Kohlenstoffgehalt durch die Endsilbe „in“.

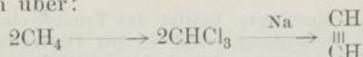
2. Acetylene $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Unter den aliphatischen Kohlenwasserstoffen nimmt das Acetylen, das Anfangsglied dieser Reihe eine hervorragende Stellung ein, als der einzige Kohlenwasserstoff, der durch unmittelbare Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff erhalten worden ist. Ausgezeichnet sind einige Acetylene durch ihr Polymerisationsvermögen. Sie gehen dabei in einfache aromatische Kohlenwasserstoffe über.

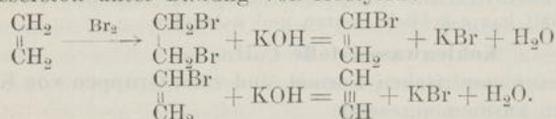
Acetylen [*Aethin*] $\text{CH}\equiv\text{CH}$. Das Acetylen wurde von Davy zuerst beobachtet und von Berthelot, der den Namen Acetylen einführt, genauer untersucht. 1) Die Synthese des Acetylens bewerkstelligte Berthelot, indem er den electrischen Flammenbogen zwischen zwei Kohlenspitzen in einer Wasserstoffatmosphäre erzeugte (S. 69):



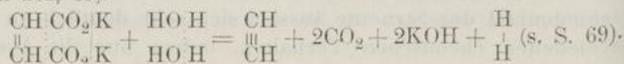
2) Aus dem Methan kann man es durch Vermittelung von CHCl_3 bereiten, dem man das Chlor durch glühendes Kupfer oder durch Erhitzen mit Natrium (Fittig) entzieht. Noch leichter gehen CHBr_3 (B. 25, R. 108) und CHJ_3 durch Behandlung mit Silber oder Zinkstaub in Acetylen über:



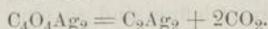
3) Im Laboratorium stellt man es aus Aethylenbromid mit alkoholischer Kalilauge dar (A. 191, 368). Das Aethylenbromid verliert erst ein Molecül Bromwasserstoff und geht in Monobromäthylen oder Vinylbromid über, dieses verliert abermals ein Molecül Bromwasserstoff unter Bildung von Acetylen:



4) Ferner entsteht Acetylen bei der Electrolyse der Alkalisalze der beiden isomeren Dicarbonsäuren, Maleinsäure und Fumarsäure (Kekulé A. 131, 85).



5) Bemerkenswerth ist, dass sich das acetylenmonocarbonsaure Kalium und das acetylendicarbonsaure Silber beim Erwärmen mit Wasser glatt in Kohlensäure und Acetylen beziehungsweise Acetylsilber umwandeln (A. 272, 139). Die Beständigkeit der Dicarbonensäure wird demnach wesentlich von der Bindungsweise der Kohlenstoffatome, an denen die Carboxylgruppen stehen, beeinflusst.



Acetylen entsteht ferner in der Glühhitze, so beim Durchleiten der Dämpfe durch glühende Röhren aus vielen Kohlenstoffverbindungen, wie Alkohol, Aether, Methan, Aethylen. Es findet sich daher im Leuchtgas, dessen eigenthümlichen Geruch es mit verursacht. Auch bei der Zersetzung von Kohlenstoffcalcium und Kohlenstoffbaryum (B. 25, R. 850) durch Wasser wird Acetylen gebildet.

Eigenschaften: Das Acetylen ist ein Gas von unangenehmem lauchartigem Geruch, das sich bei $+1^{\circ}$ unter dem Druck von 48 Atm. verflüssigt. In Wasser ist es wenig löslich, leichter in Alkohol und Aether. Es brennt mit stark russender Flamme. Seine Kupferverbindung C_2Cu_2 ist roth, die Silberverbindung C_2Ag_2 (B. 25, 1097; 26, R. 608) ist weiss; ihre Zusammensetzung steht jedoch noch nicht ganz fest. Beide explodiren sehr heftig beim Erhitzen. Leitet man Acetylen durch die ammoniakalische Lösung von Silberchlorid, so fällt ein weisser, käsiger Niederschlag $C_2HAg, AgCl$ aus. Erhitzt man Natrium in Acetylen, so wird Wasserstoff entwickelt und es entstehen die Natriumverbindungen C_2HNa und C_2Na_2 .

Umwandlungen: Durch nascirenden Wasserstoff wird das Acetylen in C_2H_4 und C_2H_6 (S. 76) übergeführt. Mit ClH und HJ verbindet sich Acetylen zu CH_3CHCl_2 beziehungsweise CH_3CHJ_2 .

Mit Chlorgas reagirt es sehr energisch unter Verpuffung. Mit $SbCl_5$ vereinigt es sich zu einer krystallinischen Verbindung, die beim Erhitzen in Dichloräthylen $CHCl:CHCl$ und $SbCl_3$ zerfällt. Mit Brom vereinigt es sich zu $C_2H_2Br_2$ und $C_2H_2Br_4$ (A. 221, 138). In Berührung mit $HgBr_2$ und anderen Quecksilbersalzen verbindet sich Acetylen mit Wasser zu Aldehyd. In Berührung mit Kalilauge und Luft geht es im zerstreuten Tageslicht in Essigsäure über.

In der Rothgluth polymerisirt sich das Acetylen, indem aus drei Moleculen ein Molecul Benzol entsteht C_6H_6 , einer der wichtigsten Uebergänge von den aliphatischen zu den aromatischen Verbindungen, zugleich eine Synthese des Grundkohlenwasserstoffs der aromatischen Substanzen.

Die Homologen des Acetylens. Mit den Homologen des Acetylens sind Diolefine von gleicher Kohlenstoffatomzahl isomer z. B. mit $CH_3C\equiv CH$ Methylacetylen, Allylen: $CH_2=C=CH_2$ Allen, mit $CH_3C:CCH_3$ Dimethylacetylen, Crotonylen: $CH_2:CH.CH:CH_2$ Divinyl.

Analog wie das Acetylen werden die höheren Homologen derselben meist aus den Monohalogen-Substitutionsproducten und den Dihalogen-Additionsproducten der Olefine den *Olefindibromiden* durch alkoholische Kalilauge bereitet z. B. aus $\text{CH}_3\text{CCL:CH}_2$: Allylen, aus $\text{CH}_3\text{CHBr:CHBrCH}_3$: Crotonylen $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$. Aus den Dibromiden der höheren Olefine sind so eine ganze Anzahl höhere homologe Acetylene dargestellt worden (B. 25, 2243).

Bei stärkerem Erhitzen mit alkoholischem Kali erfolgt häufig eine Umlagerung des zunächst gebildeten Acetylen. So entsteht aus Aethylacetylen $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$ Dimethylacetylen $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$, aus Propylacetylen $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}\equiv\text{CH}$ entsteht Aethylmethylacetylen $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ etc. (B. 20, R. 781). Aus unsymmetrischen entstehen symmetrischer gebaute Verbindungen.

Die umgekehrte Umlagerung erfolgt zuweilen beim Erhitzen mit metallischem Natrium: aus Aethylmethylacetylen entsteht Propylacetylen, aus Dimethylallen $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ entsteht Isopropylacetylen etc. (B. 21, R. 177).

Andere Bildungsreactionen des Acetylen wie die Electrolyse ungesättigter zweibasischer Säuren sind vereinzelt auch zur Gewinnung homologer Acetylene verwendet worden. So entsteht bei der Electrolyse der Alkalisalze von Mesaconsäure und Citraconsäure: Allylen.

Wie das Acetylen, so vereinigen sich seine Homologen mit nascirendem Wasserstoff zu Olefinen, die alsdann in Paraffine übergehen können. Durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren und Halogenen entstehen zunächst mono- und dihalogensubstituirte Olefine, die durch weitere Addition von Halogenwasserstoffen oder Halogenen sich in di-, tri- und tetrahalogen-substituirte Paraffine umwandeln.

Charakteristisch für alle monoalkylirten Acetylene ist wie für das Acetylen selbst ihre Fähigkeit, bei der Einwirkung auf ammoniakalische Lösungen von Silbersalzen und Kupferoxydulsalzen feste krystallinische Verbindungen zu geben, aus welchen beim Erwärmen mit Salzsäure wieder die Acetylene regenerirt werden (s. u.). Es beruht hierauf ein bequemes Verfahren, die Acetylene von anderen Gasen zu trennen und rein darzustellen.

Durch concentrirte Schwefelsäure werden die Acetylene absorbirt, wobei sich einige zu aromatischen Kohlenwasserstoffen polymerisiren.

Wie sich das Acetylen bei Gegenwart von HgBr_2 und anderen Quecksilbersalzen mit Wasser zu Aldehyd verbindet, so Allylen C_3H_4 zu Aceton $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, Valerylen C_5H_8 zu einem Keton $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ (B. 14, 1540; 17, 28). In gleicher Weise wirkt häufig auch mässig verdünnte Schwefelsäure ein (s. Allylen).

Die folgende Zusammenstellung enthält die Siedepunkte einiger Acetylene:

Allyl
Croton
Aethyl
Methyl
normal
Isopropyl

Vom
Berücksicht
syn. *Trimethyl*

30

Die
zu geben,
rid in wäs
Namen“ f
ten Bindu
gedrückt

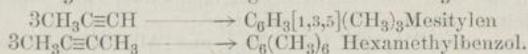
Vom
einige ihre
folgenden:
1. Allen, s
2. Divinyl
Pyr
3. Piperyl
4. Isopren
5. Diallyl
6. Conylen

Das
lium erhal
Divinyl
gas und d
es durch
Pyrrolylen
hydropyrr
Piper
(s. d.) bez
(B. 14, 66
Isopren
Beziehung
wieder in
Dial

Mit
die sowohl

		Sdep.
Allylen, Methylacetylen [Propin]	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	Gas
Crotonylen, Dimethylacetylen [2-Butin]	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	27—28°
Aethylacetylen [3-Butin]	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$	18°
Methyl-aethylacetylen [3-Pentin]	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_3$	55—56°
norm. Propylacetylen [4-Pentin]	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{C}\equiv\text{CH}$	48—49°
Isopropylacetylen [3-Methyl-1-Butin]	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$	28—29°

Von diesen beanspruchen das Allylen und das Crotonylen Berücksichtigung, weil sie sich in Berührung mit conc. Schwefelsäure in sym. *Trimethylbenzol* beziehungsweise *Hexamethylbenzol* umwandeln.



3. Diolfine $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Die Diolfine vermögen keine Silber- und Kupferverbindungen zu geben, allein sie bilden mit Quecksilbersulfat und Quecksilberchlorid in wässriger Lösung Niederschläge (B. 21, R. 185, 717). Die „Genfer Namen“ für die Diolfine sind so gebildet, dass die Zahl der doppelten Bindungen durch ein der Endsilbe „en“ vorausgehendes „di“ ausgedrückt wird z. B. [Propadien] für sym. Allylen.

Von den zahlreichen hierher gehörigen Kohlenwasserstoffen sind einige ihrer genetischen Beziehungen halber bemerkenswerth, es sind die folgenden:

1. Allen, sym. Allylen [Propadien]	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	Gas
2. Divinyl, Erythren [1, 3-Butadien]	$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$	Gas
Pyrrolylen		
3. Piperlylen [1, 4-Pentadien]	$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$	42°
4. Isopren	$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (?)	34—35°
5. Diallyl [1, 5-Hexadien]	$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$	59,3°
6. Conylen [1, 4-Octadien]	$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	126°

Das *symmetrische Allylen* ist durch Electrolyse von itaconsaurem Kalium erhalten worden (S. 69).

Divinyl, *Erythren* oder *Propylen* findet sich im comprimierten Leuchtgas und dient als Ausgangsmaterial zur Synthese des Erythrits, aus dem es durch Kochen mit Ameisensäure entsteht. Das *Divinyl* wird auch *Pyrrolylen* genannt, weil es durch Aufspaltung von Pyrrolidin oder Tetrahydropyrrol (s. d.) erhalten wurde (B. 19, 569).

Piperlylen und *Conylen* bilden sich auf analoge Weise aus Piperidin (s. d.) beziehungsweise Coniin (s. d.) wie das *Pyrrolylen* aus Pyrrolidin (B. 14, 665, 710).

Isopren, ein Destillationsproduct des Kautschuks, steht in nahen Beziehungen zu den Terpenen und geht durch freiwillige Polymerisation wieder in Kautschuk über.

Diallyl ist das Einwirkungsproduct von Natrium auf Allyljodid.

4. Olefinacetylene.

Mit diesem Namen mügen die Kohlenwasserstoffe bezeichnet werden, die sowohl doppelt als dreifach gebundene Kohlenstoffatompaaire im Mole-

cül enthalten. Eine ganze Anzahl dieser Verbindungen ist bekannt, allein keine beansprucht eine besondere Bedeutung.

5. Diacetylene C_nH_{2n-6} .

Diacetylen $HC\equiv C-C\equiv CH$ entsteht aus Diacetylendicarbonsäure (s. d.) und ist ein Gas, das ähnlich wie Acetylen eine Silberverbindung bildet. Mit dem Benzol isomer sind die beiden Kohlenwasserstoffe Dipropargyl und Dimethyldiacetylen.

Dipropargyl $CH\equiv C-CH_2-CH_2-C\equiv CH$, aus Diallyltetrabromid mit Kalilösung dargestellt, bildet eine durchdringend riechende, bei 85° siedende Flüssigkeit, von der sich wie vom Acetylen eine Silber- und eine Kupferverbindung ableitet. Beim Stehen verharzt es.

Dimethyldiacetylen $CH_3-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$, aus Allylenkupfer erhalten, schmilzt bei 64° und siedet bei 130° (B. 20, R. 564).

II. Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Wenn in den Kohlenwasserstoffen Wasserstoffatome durch Halogene vertreten werden, so entstehen die sog. Halogensubstitutionsproducte.

Bei der Besprechung der Bildungsweisen und Umwandlungsreactionen der gesättigten und ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe sind uns die Halogenderivate derselben auf Schritt und Tritt begegnet. Wir haben auch diejenigen Bildungsweisen dieser Halogenderivate bereits kennen gelernt, die von den Kohlenwasserstoffen ausgehen; es sind die folgenden:

1. Bildung durch directe Substitution aus Grenzkohlenwasserstoffen. Bei dem Methan (S. 75) und dem Aethan (S. 76) wurde hervorgehoben, dass diese sonst so beständigen Körper durch Chlor angegriffen werden. Für jedes Wasserstoffatom, das durch Chlor ersetzt wird, bildet sich gleichzeitig ein Molekül Chlorwasserstoff, bis sämtlicher Wasserstoff substituiert ist. Aus Methan CH_4 wird Tetra- oder Perchlormethan CCl_4 , aus Aethan C_2H_6 wird Hexa- oder Perchloraethan C_2Cl_6 .

Die Einwirkung von freiem Chlor auf die Paraffine wird wie die Einwirkung von Chlor auf Wasserstoff erleichtert durch Sonnenlicht (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 51), ferner durch sog. Chlorüberträger, wie einer kleinen Menge Jod, dessen Wirkung auf der Bildung und Zersetzung von JCl_3 (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 69) beruht, oder von $SbCl_5$ (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 161), das beim Erhitzen in $SbCl_3$ und Cl_2 zerfällt. Bei sehr energischer Chlorirung tritt Spaltung der Kohlenstoffketten ein (B. 8, 1296; 10, 801). Als Endproducte der Chlorirung entstehen CCl_4 und Hexa- oder Perchlorbenzol C_6Cl_6 , während sich intermediär Perchloraethan C_2Cl_6 und Perchlormesol C_4Cl_6 bilden (B. 24, 1011).

Brom wirkt ebenfalls unmittelbar substituierend, besonders in der Wärme, oder im Sonnenlicht, oder mit $AlBr_3$ als Ueberträger.

Ein vortrefflicher Ueberträger von Cl, Br und J ist Eisen, dessen

Wirkung
beruht (B.
so geht j
welches
zählt (B.
Jod
ten Jodpro
werden:
Lä
welche H
silberoxyd

Ma
Mono- od
lation od
2.
Olefine (G
sonders l
essig gel
3.
die freien
genomm
Zw
gehen se
phatische
4.
Chlor, Br
Chlor-, E
5.
rürbromi
Ei
den einz
U
substitu
sten, sie
Die wass
säumter
D
essig, Na
durch al
Kohlenw
Man nen