

gebunden enthalten: Ketone; man nennt die Gruppe  $\text{=CO}$  die Keto- gruppe.

3) Körper, welche die Gruppe  $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—H}$  enthalten: Carbon- säuren; man nennt die Gruppe  $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—H}$  die Carboxylgruppe.

Während die Alkohole, Aldehyde und Ketone neutrale Körper sind, sind die Carbonsäuren ausgesprochene Säuren, die Salze bil- den, wie die Mineralsäuren.

Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren sind mit den einsäuri- gen Alkoholen genetisch auf das Engste verknüpft, sie sind die Oxydationsproducte von Alkoholen und werden im Anschluss an die Alkohole und deren Umwandlungsproducte in der entwickelten Reihenfolge abgehandelt. In derselben Weise leiten sich von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen ungesättigte Alkohole, Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren ab. Wir werden im Allgemeinen die ungesättigten Verbindungen im Anschluss an die ihnen entsprechen- den gesättigten abhandeln; also nach den gesättigten Alkoholen die ungesättigten Alkohole, nach den gesättigten Aldehyden die ungesättigten u. s. w.

Ebenso schliessen sich an die zwei-, drei- und mehrwerthigen Alkohole zahlreiche Reihen von Oxydationsproducten an, welche dieselben sauerstoffhaltigen Atomgruppen enthalten, wie die ein- werthigen Alkohole und deren Oxydationsproducte, nur gleichzeitig mehrere in demselben Molecül. Die Mannigfaltigkeit wächst rasch; von den zweiwerthigen Alkoholen oder Glycolen lassen sich bereits, wie wir später sehen werden, neun Klassen von Oxydationspro- ducten ableiten.

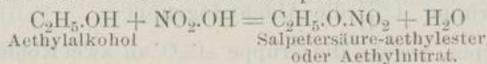
### III. Einwerthige Verbindungen.

#### Die einwerthigen Alkohole und ihre Oxydationsproducte:

##### Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren.

##### 1. Einwerthige Alkohole.

Die einwerthigen Alkohole enthalten eine Hydroxylgruppe OH. Der zweiwerthige Sauerstoff verbindet das einwerthige Alkohol- radical mit Wasserstoff:  $\text{CH}_3\text{.O.H}$ , Methylalkohol. Dieser Alkohol- wasserstoff zeichnet sich durch die Fähigkeit aus, bei der Einwir- kung von Säuren auf Alkohole durch Säureradiale ersetzt zu werden, wodurch die zusammengesetzten Aether oder Ester ent- stehen, welche den Mineralsalzen entsprechen:



Der Alk  
Alkalimet

Str  
der Alkoh  
leiten und  
tutionspro  
alkohole

Vom Prop

Der Form

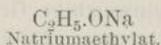
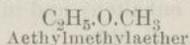
von jeder

CH<sub>3</sub>  
CH<sub>2</sub>  
CH<sub>2</sub>.O  
Prim. Butyl  
Ein

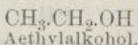
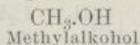
hat Kolb  
Kolbe  
alkohols,  
die Alkoh  
bundenen  
den durch  
Alkohole  
Aminen (s  
Existenz  
Vertreter  
setzung  
entstehen

Wei  
so heisser  
Alkoholen

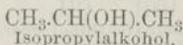
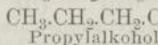
Der Alkoholwasserstoff kann ferner auch durch Alkyle und durch Alkalimetalle vertreten werden:



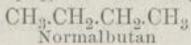
*Structur der einwerthigen Alkohole.* Die möglichen Isomerien der Alkohole lassen sich leicht von den Kohlenwasserstoffen ableiten und entsprechen ganz den Isomerien der Monohalogen-substitutionsproducte (S. 98). Für die ersten zwei Glieder der Grenzalkohole ist nur je ein Structurfall möglich:



Vom Propan  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$  leiten sich zwei Isomere ab:



Der Formel  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  (S. 32) entsprechen zwei Isomere:

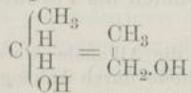


von jedem leiten sich zwei isomere Alkohole ab:

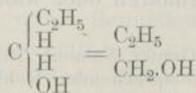


Prim. Butylalkoh. Secund. Butylalkoh. Prim. Isobutylalkoh. Tert. Isobutylalkoh.

Eine sehr anschauliche Art der Formulirung der Alkohole hat Kolbe 1860 in die Wissenschaft eingeführt (A. 113, 307; 132, 102). Kolbe betrachtete sämtliche Alkohole als Derivate des Methylalkohols, für den er den Namen *Carbinol* vorschlug und verglich die Alkohole, welche durch Ersetzung der nicht mit Sauerstoff verbundenen Wasserstoffatome durch Alkoholradicale entstehen, mit den durch Ersatz der drei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Alkoholradicale entstehenden primären, secundären und tertiären Aminen (s. diese). Auf Grund dieser Auffassung sagte Kolbe die Existenz secundärer und tertiärer Alkohole voraus, deren erste Vertreter auch kurze Zeit darauf entdeckt wurden. Durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms im Carbinol durch Alkyle (S. 72) entstehen die primären Alkohole:



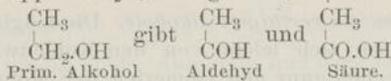
Methylcarbinol oder Aethylalkohol



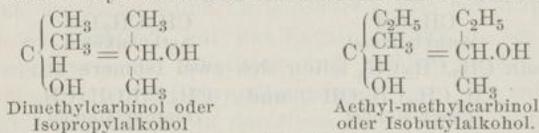
Aethylcarbinol oder Propylalkohol.

Wenn die ersetzende Gruppe normale Structur (S. 32) besitzt, so heissen die primären Alkohole normale. In den primären Alkoholen ist das mit der Hydroxylgruppe verbundene Kohlenstoff-

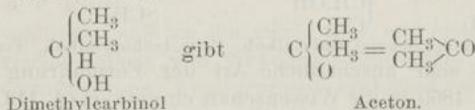
atom noch mit 2 Wasserstoffatomen verbunden, sie enthalten die Gruppe  $-\text{CH}_2\text{OH}$ . Sie können daher durch Oxydation in Aldehyde (welche die einwerthige Gruppe  $-\text{CHO}$  enthalten) und in Säuren (mit der Carboxylgruppe  $-\text{CO}_2\text{H}$ ) übergehen (S. 110):



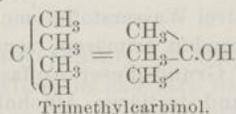
Durch Ersetzung von zwei Wasserstoffatomen im Carbinol  $\text{CH}_3\text{OH}$  durch Alkyle entstehen die secundären Alkohole:



In den secundären Alkoholen ist das an Hydroxyl gebundene Kohlenstoffatom nur noch mit einem Wasserstoffatom verbunden, sie enthalten die Gruppe  $\text{>CH.OH}$ . Sie können daher keine entsprechenden Aldehyde und Säuren bilden. Bei der Oxydation gehen sie in Ketone über (S. 110):

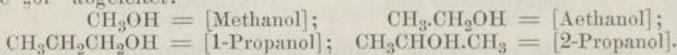


Werden schliesslich alle drei Wasserstoffatome im Carbinol durch Alkyle ersetzt, so entstehen die tertiären Alkohole, sie enthalten die Gruppe  $\text{>C.OH}$ .



Die tertiären Alkohole zerfallen bei der Oxydation. Die secundären und tertiären Alkohole werden auch zum Unterschiede von den primären oder wahren Alkoholen als Pseudoalkohole bezeichnet.

Die „Genfer Namen“ (S. 48) für die Alkohole werden von den Namen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe durch Anhängung der Endsilbe „ol“ abgeleitet:



Die Parallele in den Formeln der drei Klassen von Alkoholen und der drei Klassen von Aminen (s. diese) ist bei Betrachtung der

nachfolgende  
Alkohole

Das  
grösste V  
treffende  
fassen es  
Ein

Aldehyd  
mit gleich  
Alkohol li  
stoffatome  
Verbindung

Die  
bilden, wi  
Die einw  
1a) Prim. A

↓  
2) Aldehyd

↓  
4) Carbonsäure

Man  
bindungen  
bindungen  
dungen a

Bio

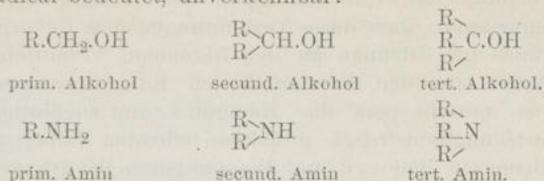
Aus Körper

1) A  
2) A  
3) A  
4) A

Durch Ke  
5) D

u  
s  
Richte

nachfolgenden allgemeinen Formeln, in denen R ein einwerthiges Alkoholaradical bedeutet, unverkennbar:



Das Verhalten der Alkohole bei der Oxydation ist also von grösster Wichtigkeit für die Entscheidung der Frage, ob der betreffende Alkohol ein primärer, secundärer oder tertiärer ist. Wir fassen es noch einmal zusammen.

Ein primärer Alkohol liefert bei der Oxydation einen Aldehyd, und dieser bei weiterer Oxydation eine Carbonsäure mit gleichviel Kohlenstoffatomen im Molecül. Ein secundärer Alkohol liefert bei der Oxydation ein Keton mit gleichviel Kohlenstoffatomen im Molecül. Ein tertiärer zerfällt bei der Oxydation in Verbindungen von geringerem Kohlenstoffgehalt.

Die Grundlage für die Eintheilung des nächsten Abschnittes bilden, wie oben bereits hervorgehoben:

Die einwerthigen Alkohole und ihre Oxydationsproducte:

1a) Prim. Alkohole ( $-CH_2OH$ ) 1b) Sec. Alkohole ( $=CHOH$ ) 1c) Tert. Alkohole ( $\equiv C.OH$ )

↓<sup>o</sup>  
2) Aldehyde ( $-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$ )      3) Ketone ( $=CO$ )

↓<sup>o</sup>  
4) Carbonsäuren ( $-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O.H \end{array}$ ).

Man hat also zunächst vier Klassen sauerstoffhaltiger Verbindungen zu unterscheiden. An die gesättigten oder Grenzverbindungen jeder Klasse schliessen sich die ungesättigten Verbindungen an.

**Bildungsweisen der Alkohole.** Uebersicht der Reactionen.

Aus Körpern mit gleich viel Kohlenstoffatomen:

- 1) Aus Säureestern durch Verseifung.
- 2) Aus mehrsäurigen Alkoholen durch Reduction.
- 3) Aus primären Aminen durch salpetrige Säure.
- 4) Aus ihren Oxydationsproducten durch Reduction.

Durch Kernsynthesen (S. 78):

- 5) Durch Einwirkung von Zinkalkylen beziehungsweise Zink und Jodalkylen auf Aldehyde, Säurechloride, Ketone, Ameisensäureester, Essigsäureester und chlorirte Aether.

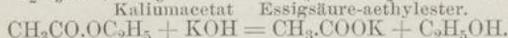
1a) *Aus Halogenwasserstoffsäureestern oder Halogenalkylen.*  
Bei Besprechung der Umwandlungen der Halogenalkyle wurde darauf hingewiesen, dass diese Verbindungen den Uebergang von den Paraffinen und Olefinen zu den Alkoholen vermitteln (S. 98). Da Alkalilauge aus den Halogenalkylen Halogenwasserstoffsäure abspaltet, so tauscht man das Halogen — am leichtesten Jod — durch Einwirkung von frisch gefälltem feuchtem Silberoxyd oder durch Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser gegen Hydroxyl aus:



Feuchtes Silberoxyd wirkt also wie ein Metallhydroxyd.

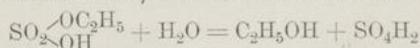
Auch durch Wasser allein werden die reactionsfähigeren tertiären Alkyljodide schon bei gewöhnlicher Temperatur, die anderen Halogenalkyle im Allgemeinen erst durch Erhitzen auf  $100^\circ$  in Alkohole umgewandelt (A. 186, 390). Tertiäre Alkyljodide mit Methylalkohol auf  $100^\circ$  erhitzt, setzen sich in Alkohole und Methyljodid um (A. 220, 158).

1b) *Aus ihren Essigestern durch Verseifung.* Häufig ist es zweckmässiger, die Halogenalkyle zunächst mit Kalium- oder Silberacetat in Essigsäureester überzuführen und aus diesen durch Kochen mit Kali- oder Natronlauge die Alkohole abzuschneiden:



Diese letztere Reaction nennt man eine *Verseifung*, weil mit ihrer Hilfe aus den Glycerinestern der höheren Fettsäuren, den Fetten (s. d.), die Seifen, d. h. die Alkalisalze der Fettsäuren neben Glycerin (s. d.) gewonnen werden.

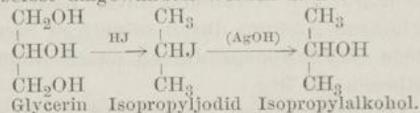
1c) *Aus Aetherschwefelsäuren durch kochendes Wasser:*



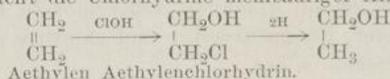
Aethylschwefelsäure

Diese Reaction vermittelt den Uebergang von den Olefinen zu den Alkoholen, da die Aetherschwefelsäuren durch Vereinigung von Olefinen und Schwefelsäure gewonnen werden können.

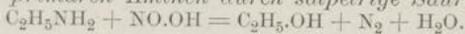
Anm. Manche Alkylene (wie Iso- und Pseudobutylen) nehmen in verdünnter Salpetersäure Wasser auf und gehen in Alkohole über (A. 180, 245).  
2) *Durch Reduction mehrsauriger Alkohole* mit Jodwasserstoff entstehen Jodide secundärer Alkohole, die nach den Methoden 1a und 1b in die Alkohole selbst umgewandelt werden z. B.:



Oder man reducirt die Chlorhydrine mehrsauriger Alkohole z. B.:

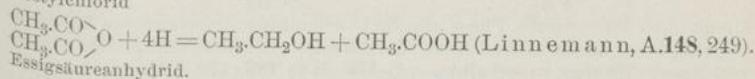
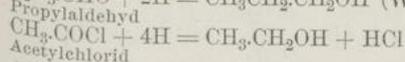
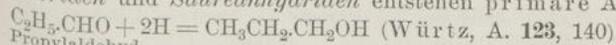


## 3) Aus primären Aminen durch salpetrige Säure:



Bei den höheren Alkylaminen finden hierbei häufig Umlagerungen statt, indem anstatt primärer Alkohole secundäre gebildet werden (B. 16, 744).

4a) Durch Reduction von Aldehyden beziehungsweise Säurechloriden und Säureanhydriden entstehen primäre Alkohole.

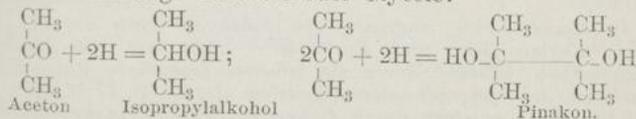


Bei der Reduction der Säurechloride und Säureanhydride entstehen zunächst Aldehyde, die dann zu den Alkoholen reducirt werden. Als Reductionsmittel dienen verdünnte Schwefelsäure oder Essigsäure mit Natriumamalgam, Natrium, Eisenfeile, Zinkstaub (B. 9, 1312, 16, 1715)

Diese Reaction bildet das Schlussglied der Reactionen, durch welche man einen Alkohol in einen anderen, der ein Kohlenstoffatom mehr enthält, verwandeln kann. Man führt den Alkohol durch das Jodid in das Cyanid, dieses in die Säure über und durch Reduction des Chlorids der Säure oder des aus der Säure darstellbaren Aldehyds erhält man den neuen Alkohol:



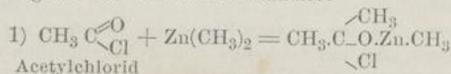
4b) Durch Reduction von Ketonen entstehen secundäre Alkohole (Friedel, A. 124, 324), daneben Pinakone (s.d.), das sind ditertiäre zweisäurige Alkohole oder Glycole:



## Kernsynthetische Bildungsweisen.

5a) Säurechloride und Zinkalkyle; Ketone, Zink und Halogenalkyle. Eine sehr bemerkenswerthe synthetische Methode, welche Butlerow 1864 zur Entdeckung der tertiären Alkohole geführt hat, beruht in der Einwirkung der Zinkverbindungen auf die Chloride der Säureradicale. (Z. f. Ch. (1864) 385; (1865) 614.)

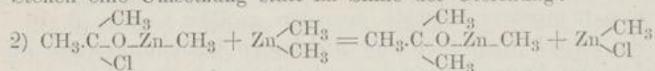
Die Reaction verläuft in 3 Phasen. Zunächst wirkt 1 Mol. des Zinkalkyles ein, indem es sich unter Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung an das Säurechlorid addirt:



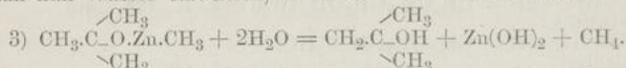
Acetylchlorid

Würde man nunmehr das Reactionsproduct mit Wasser zersetzen,

so würde sich Aceton (s. d.) bilden. Lässt man jedoch auf das Additionsproduct ein zweites Molecul Zinkalkyl einwirken, so findet bei mehrtägigem Stehen eine Umsetzung statt im Sinne der Gleichung:



Lässt man nun Wasser einwirken, so entsteht ein tertiärer Alkohol:

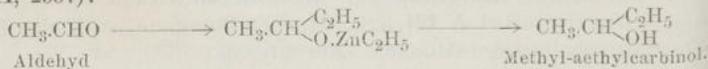


Nimmt man zur zweiten Phase die Zinkverbindung eines anderen Radicals, so gelingt es, dieses einzuführen und tertiäre Alkohole mit 2 oder 3 verschiedenen Alkylen zu erhalten. (A. 175, 374; 188, 110, 122.)

Bemerkenswerth ist, dass nur Zinkmethyl und Zinkaethyl vorzugsweise tertiäre Alkohole bilden, während mit Zinkpropyl nur secundäre Alkohole entstehen unter Abspaltung von Propylen (B. 16, 2284; 24, R. 667).

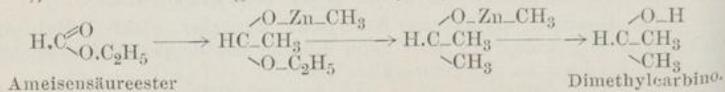
Die Ketone reagiren nicht mit Zinkalkylen. Dagegen geben Ketone, welche keine  $\text{CH}_2$ -Gruppe mit der  $\text{CO}$ -Gruppe verbunden enthalten, wie Diäthylketon  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$ , Dipropylketon  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CO}$ , Aethylpropylketon  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO.C}_3\text{H}_7$  mittelst Zink und Methyl- oder Aethyljodid Zinkalkylverbindungen, die mit Wasser tertiäre Alkohole bilden (B. 19, 60; 21, R. 55). Zink und Allyljodid dagegen wirken auf alle Ketone unter Bildung ungesättigter tertiärer Alkohole (A. 196, 113).

5b) Lässt man Zinkalkyle auf Aldehyde einwirken, so tritt nur eine Alkylgruppe ein, und das Reactionsproduct der ersten Phase bildet mit Wasser einen secundären Alkohol (A. 213, 369; B. 14, 2557):



In dieser Weise reagiren alle Aldehyde (auch die mit ungesättigten Alkylen, wie auch Furfurol) — aber nur mit Zinkmethyl und Zinkaethyl, während durch die höheren Zinkalkyle Reduction der Aldehyde zu den entsprechenden Alkoholen eintritt (B. 17, R. 318). Aus Chloral  $\text{CCl}_3\text{CHO}$  entsteht durch Zinkmethyl *Trichlorisopropylalkohol*  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , während durch Zinkaethyl Reduction zu *Trichloräthylalkohol* stattfindet (A. 223, 162).

5c) In ganz analoger Weise wie aus den Säurechloriden tertiäre Alkohole, entstehen aus Ameisensäureestern bei der Einwirkung von Zinkalkylen (oder einfacher von Alkyljodiden und Zink), durch Einführung von zwei Alkylen, secundäre Alkohole:

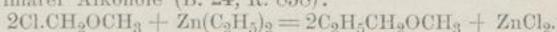


Wendet man bei der zweiten Phase der Reaction ein anderes Zinkalkyl an, oder lässt man ein Gemenge von 2 Alkyljodiden und Zink einwirken, so kann man zwei verschiedene Alkyle einführen (A. 175, 362, 374).

In ähnlicher Weise wirken Zink und Allyljodid (nicht aber Aethyl-

Jodid) auf Essigsäureester, wobei zwei Allylgruppen eingeführt und ungesättigte tertiäre Alkohole gebildet werden (A. 185, 175).

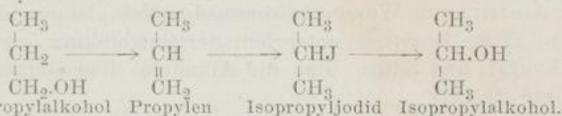
Aus chlorirten Aethern, wie  $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$  und Zinkalkylen entstehen Aether primärer Alkohole (B. 24, R. 858):



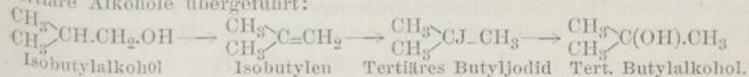
Ausser nach diesen allgemeinen Methoden bilden sich Alkohole noch bei verschiedenen anderen Processen. Technisch sehr wichtig ist die Bildung von Aethylalkohol bei der geistigen Gährung der Zuckerarten unter dem Einfluss der Hefe. Der Methylalkohol entsteht in ansehnlicher Menge bei der trockenen Destillation von Holz. Sodann finden sich viele Alkohole in Form verschiedener Verbindungen, namentlich als zusammengesetzte Aether organischer Säuren, als Naturproducte vor.

**Umwandlung der primären Alkohole in secundäre und tertiäre.**

Durch Wasserabspaltung gehen die primären Alkohole in ungesättigte Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  über (S. 86). Behandelt man diese mit concentrirter HJ-Säure, so entstehen Jodide der secundären Alkoholradicale, indem sich Jod nicht an das endständige, sondern an das weniger hydrogenisirte Kohlenstoffatom bindet (S. 88). Durch Behandlung dieser Jodide mit Silberoxyd entstehen dann secundäre Alkohole. Die successive Umwandlung entspricht den Formeln:



Ganz in derselben Weise werden die primären Alkohole, in denen die Gruppe  $\text{CH}_2\text{.OH}$  mit einem secundären Radical verbunden ist, in tertiäre Alkohole übergeführt:



Bequemer geschieht die Umwandlung mittelst Schwefelsäure. Die aus den Alkylenen  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  entstehenden Aetherschwefelsäuren (S. 88) enthalten den Schwefelsäurerest gebunden an das weniger hydrogenisirte Kohlenstoffatom.

**Physikalische Eigenschaften.** In ihren physikalischen Eigenschaften zeigen die Alkohole eine ähnliche Steigerung mit Zunahme des Moleculargewichtes, wie die Glieder anderer homologer Reihen. Die niederen Alkohole sind leicht bewegliche, in Wasser lösliche Flüssigkeiten von charakteristischem Alkoholgeruch und brennendem Geschmack. Mit wachsendem Kohlenstoffgehalt nimmt die Löslichkeit in Wasser rasch ab. Die normalen Alkohole von ein bis sechzehn Kohlenstoffatomen sind bei gewöhnlicher Temperatur Oele, die höheren feste, krystallinische Körper ohne Geruch und Geschmack, die den Fetten ähnlich sind. Die Siedepunkte steigen

regelmässig bei gleicher Structur mit Erhöhung des Moleculargewichts, und zwar um etwa  $19^{\circ}$  für die Differenz von  $\text{CH}_2$ . Die primären Alkohole sieden höher als die isomeren secundären, die secundären höher als die tertiären; auch hier zeigt es sich, dass mit Anhäufung von Methylgruppen die Siedepunkte erniedrigt werden (S. 79).

Sehr annähernd können die Siedepunkte aus den Alkylen berechnet werden (B. 20, 1948). Die höheren Glieder sind nur unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig.

**Chemische Eigenschaften, Umwandlungen.** Die Alkohole sind neutral reagirende Körper. Die ersten Glieder der Reihe sind in vieler Hinsicht dem Wasser ähnlich und vermögen mit manchen Salzen Verbindungen zu bilden, in denen sie die Rolle des Krystallwassers spielen (S. 120).

Von ihren Umwandlungen sind die folgenden besonders wichtig:

1) Der Hydroxylwasserstoff kann durch Na und K ersetzt werden, wodurch die sog. *Metallalkoholate* entstehen (S. 120).

2) Beim Zusammenwirken mit starken Säuren vermögen sie unter Austritt von Wasser *zusammengesetzte Aether* oder *Ester* zu bilden. Diese Reaction entspricht der Salzbildung aus basischem Oxydhydrat und Säure und die Alkohole übernehmen die Stelle der Base (S. 141).

3) So entstehen aus den Alkoholen beim Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren die *Halogenester der Alkohole*, die früher abgehandelten Monohalogensubstitutionsproducte der Paraffine (S. 96). Bequemer führt man die Alkohole mittelst der Halogenphosphorverbindungen in die Halogenalkyle über (S. 97).

Indem man die so erhaltenen Haloïdverbindungen mit nasirendem Wasserstoff behandelt, erreicht man die Rückverwandlung der Alkohole in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe (S. 95).

4) Mit energisch wasserentziehenden Mitteln behandelt, gehen die Alkohole, besonders leicht die tertiären, in Olefine über (S. 86).

5) Mit Phenol verbinden sie sich beim Erhitzen mit  $\text{ZnCl}_2$  zu homologen Phenolen (s. d.).

**Reactionen zur Unterscheidung primärer, secundärer und tertiärer Alkohole.**

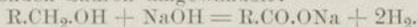
1) In der Einleitung zu den Alkoholen wurde bereits auseinandergesetzt, dass die primären Alkohole bei der Oxydation: Aldehyde und Carbonsäuren, die secundären: Ketone mit gleichem Kohlenstoffgehalt liefern (S. 112), während die tertiären zerfallen.

2) Führt man die Alkohole mit Jodphosphor in Alkyljodide (S. 97)

und diese mit Silbernitrit in Nitroalkyle (S. 155) über, so zeigen diese Nitroverbindungen charakteristische Farbenreactionen, je nachdem sie ein primäres, secundäres oder tertiäres Alkoholradical enthalten.

3) Die primären und secundären Alkohole geben mit Essigsäure auf 155° erhitzt Essigsäureester, die tertiären Alkohole hingegen spalten hierbei Wasser ab und bilden Alkyene (A. 190, 343; 197, 193; 220, 165).

4) Beim Erhitzen mit Natronkalk werden die primären Alkohole in die entsprechenden Säuren umgewandelt:



#### A. Grenzalkohole, Paraffinalkohole $C_nH_{2n+1}.OH$ .

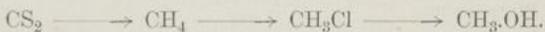
Die wichtigsten Alkohole dieser Reihe und der einsäurigen Alkohole überhaupt sind der Methylalkohol oder Holzgeist:  $CH_3.OH$  und der Aethylalkohol oder Weingeist:  $CH_3CH_2.OH$ .

1) **Methylalkohol, Holzgeist, Carbinol** [*Methanol*]  $CH_3.OH$ , entsteht in grosser Menge bei der trocknen Destillation des Holzes. Der Name Methyl, gebildet aus *μέθυ* Wein und *έλη*, Holz (Stoff), ist eine Uebersetzung von Holzgeist.

Geschichte. Unter den Producten der trocknen Destillation des Holzes wurde der Holzgeist 1661 von Boyle aufgefunden, aber erst 1812 von Taylor als eine dem Weingeist ähnliche, jedoch von ihm verschiedene Verbindung erkannt. Genau untersucht wurde der Holzgeist 1831 von Dumas und Pélégot (A. 15, 1).

Der Methylalkohol entsteht auch bei der trocknen Destillation der Melasseschlempe. In der Natur findet sich der Methylalkohol als Salicylsäuremethylester  $C_6H_4 \begin{matrix} [1]COOCH_3 \\ [2]OH \end{matrix}$  in dem aus *Gaultheria procumbens* gewonnenen Wintergrünöl.

Die völlige Synthese des Methylalkohols lässt sich vom Schwefelkohlenstoff aus durch Methan und Methylchlorid bewirken (Berthelot):



Physikalische Eigenschaften. Der Methylalkohol ist eine bewegliche Flüssigkeit von geistigem Geruch und brennendem Geschmack. Er siedet unter 760 mm bei 66–67° und besitzt bei 20° das spec. Gew. 0,796. Er mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether.

Zur Gewinnung von Methylalkohol wird das durch Erhitzen von Holz in eisernen Retorten auf 500° gewonnene wässrige Destillat, der rohe Holzessig, welches Methylalkohol, Aceton, Essigsäure, Essigsäuremethylester und andere Körper enthält, durch Kalk oder Soda von der Essigsäure befreit und von den essigsäuren Salzen abdestillirt. Zur weiteren Reinigung wird er mit wasserfreiem Chlorcalcium gemengt, mit welchem er eine krystallinische Verbindung bildet, die durch Filtration und Trocknen vom Aceton und anderen Verunreinigungen befreit wird. Durch Destillation mit Wasser zersetzt, geht reiner wässriger Methylalkohol über, der durch Kalk oder Potasche entwässert werden kann. In ganz reinem

Zustande erhält man den Methylalkohol durch Zersetzen des schön krystallisirenden *Oxalsäure-methylesters*, oder des hochsiedenden *Benzöisäure-methylesters*, oder des *Ameisensäuremethylesters* mit Kalilauge.

Um im Methylalkohol eine Beimengung von Aethylalkohol zu erkennen, erhitzt man ihn mit conc. Schwefelsäure, wobei aus letzterem Aethylen entsteht, während aus dem Methylalkohol Methylaether gebildet wird. Zur quantitativen Bestimmung von Methylalkohol im Holzgeist führt man ihn durch Einwirkung von Jodphosphor in Methyljodid  $\text{CH}_3\text{J}$  über (B. 9, 1928); der Acetongehalt lässt sich mittelst der Jodoformreaction bestimmen (B. 13, 1000).

**Verwendung.** Der Holzgeist wird zum Brennen und zum Destilliren des Aethylalkohols verwendet. Ferner dient er zur Bereitung von Firnissen, Dimethylanilin und zum Methylieren vieler Kohlenstoffverbindungen, besonders von Farbstoffen. Er ist ein gutes Lösungsmittel für viele Kohlenstoffverbindungen.

**Chemische Eigenschaften.** 1) Er vereinigt sich direct mit Calciumchlorid zu der Verbindung  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_4\text{O}$ , die in glänzenden sechseckigen Tafeln krystallisirt. Baryumoxyd löst sich in Methylalkohol zu einer krystallinischen Verbindung  $\text{BaO} \cdot 2\text{CH}_4\text{O}$ . In diesen Verbindungen spielt der Methylalkohol die Rolle von „*Krystallalkohol*“. 2) Kalium und Natrium lösen sich in wasserfreiem Methylalkohol zu Alkoholaten:  $\text{CH}_3\text{OK}$  und  $\text{CH}_3\text{ONa}$ . 3) Durch Oxydationsmittel, wie z. B. durch Luft bei Gegenwart von Platinmohr, wird der Methylalkohol zu Formaldehyd, Ameisensäure und Kohlenensäure oxydirt.

4) Chlor und Brom wirken auf Methylalkohol weit weniger leicht ein als auf Aethylalkohol. Zunächst entsteht Formaldehyd (B. 26, 268).

5) Mit Natronkalk geglüht, bildet der Methylalkohol Natriumformiat unter Entwicklung von Wasserstoff:



6) Ueber erhitztem Zinkstaub destillirt, zerfällt er glatt in Kohlenoxyd und Wasserstoff.

**2. Aethylalkohol, Weingeist [Aethanol]**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . In Folge der Entstehung des Aethylalkohols durch freiwillige geistige Gährung zuckerhaltiger Pflanzensäfte war der Aethylalkohol in unreinem Zustande schon im Alterthum bekannt, aber erst Ende des vorigen Jahrhunderts lernte man ihn wasserfrei darstellen und 1808 stellte Saussure seine Zusammensetzung fest.

**Vorkommen:** Der Aethylalkohol kommt nur selten im Pflanzenreich vor, so zusammen mit Aethylbutyrat in den unreifen Früchten von *Heracleum giganteum* und *Heracleum sphondylium*. Er tritt ferner im Harn der Diabetiker auf und im Harn der gesunden Menschen nach reichlichem Alkoholgenusse.

**Bildungsweisen.** Der Aethylalkohol kann nach den allgemeinen Bildungsreactionen primärer Alkohole (S. 114) aus 1. Aethylchlorid, 2. Aethylschwefelsäure, 3. Aethylenchlorhydrin, 4. Aethyl-

amin, 5.  
Wegen  
durch d  
Acetylen  
der aus  
verknüp  
Schema  
20

↓  
C  
C  
C  
Acet

C  
Methy  
D  
lich durc  
bewirkt.

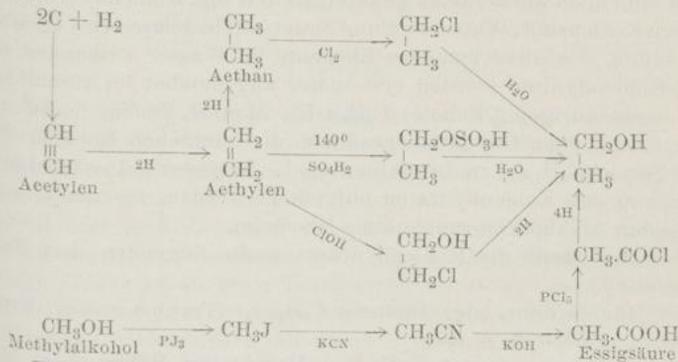
Die  
unabhäng  
Hefepilz  
mechanisc  
durch Pr  
Balm brac

Un  
durch die  
bewirkte

säure. D  
des Hefe  
Be

Sprosspil  
in einer  
schnellste  
zuckerha  
Salzen, 1  
leitung d  
auch ohn  
Flüssigke

amin, 5. Aldehyd und 6. Acetylchlorid gewonnen werden. Auf zwei Wegen ist demnach die Synthese des Aethylalkohols möglich. Denn durch die drei ersten Bildungsweisen ist der Aethylalkohol mit Acetylen, Aethylen und Aethan, durch die letzte Bildungsweise mit der aus Methylalkohol darstellbaren Essigsäure (S. 115) genetisch verknüpft. Diese Beziehungen veranschaulicht das nachfolgende Schema:



Darstellung: Technisch wird der Aethylalkohol ausschliesslich durch die sog. „geistige Gärung“ zuckerhaltiger Flüssigkeiten bewirkt.

Die geistige Gärung wird, wie 1836 Cagniard de la Tour und unabhängig von ihm etwas später Schwann erkannten, durch den sog. *Hefepilz* hervorgerufen, eine Erkenntniss, die sich gegenüber Liebig's mechanischer Gärungstheorie (A. 29, 100; 30, 250, 363) erst seit 1857 durch Pasteur's Untersuchung der Gärungserscheinungen allgemein Bahn brach (A. chim. phys. [3] 58, 323).

Unter „geistiger“ oder „Alkoholgärung“ versteht man den durch die *Hefe* — ein geformtes oder organisirtes Ferment — bewirkten Zerfall verschiedener Zuckerarten in Alkohol und Kohlensäure. Die Hefe besteht aus kleinen, etwa 0,01 mm grossen Zellen des *Hefepilzes*: *Saccharomyces cerevisiae* seu *vini*.

Bedingungen der geistigen Gärung: Der zu den Sprosspilzen gehörige Hefepilz vermehrt sich unter Knospenbildung in einer verdünnten wässrigen, 5–30° warmen Zuckerlösung, am schnellsten bei 20–30°. Er verlangt zum Wachstum, wie das bei zuckerhaltigen Pflanzensäften der Fall ist, die Gegenwart von Salzen, namentlich phosphorsauren, und Eiweissstoffen. Zur Einleitung der Gärung ist Sauerstoff nöthig, später vollzieht sie sich auch ohne Luftzutritt. Steigt die Alkoholmenge einer gährenden Flüssigkeit über einen gewissen Grad, so kommt die Gärung zum

Stillstand, in einer 14 pct. Alkohol haltigen Flüssigkeit vermag der Hefepilz nicht mehr zu wachsen. Ebenso wird der Hefepilz getödtet durch Erhitzen auf 60°, durch kleine Mengen Phenol, Salicylsäure, Sublimat u. a. Desinfectientien.

Die in reifenden Früchten, Trauben, Aepfeln, Kirschen u. a. m., im Zuckerrohr und der Zuckerrübe und vielen anderen Pflanzen sich bildenden Zuckerarten gehören zu den sog. Kohlenhydraten, die neben Kohlenstoff: Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältniss enthalten, wie diese letzteren Elemente im Wasser vorhanden sind. Die Kohlenhydrate werden erst später abgehandelt im Anschluss an die sechssäurigen Alkohole:  $C_6H_8(OH)_6$  Mannit, Dulcitol, Sorbit u. a. als deren erste Oxydationsproducte die einfachen Kohlenhydrate der Formel  $C_6H_{12}O_6$  zu betrachten sind. Indessen soll schon hier so viel von den Kohlenhydraten mitgetheilt werden, als zum Verständniss der Alkohol-Gährung nöthig erscheint.

Man theilt die Kohlenhydrate in die folgenden drei Hauptklassen:

1. *Glucosen* oder *Monosen*  $C_6H_{12}O_6$ : Traubenzucker, Fruchtzucker u. a. m.
2. *Saccharobiosen*  $C_{12}H_{22}O_{11}$ : Malzzucker, Rohrzucker, Milchzucker u. a. m.
3. *Polysaccharide*  $(C_6H_{10}O_5)_x$ : Stärke, Dextrin u. a. m.

Zu den Zuckern der ersten Klasse stehen die Kohlenhydrate der beiden anderen Klassen im Verhältniss von *Anhydriden*.

Der geistigen Gährung unmittelbar fähig sind die einfachen Zuckerarten von der Formel  $C_6H_{12}O_6$ , vor allem der *Traubenzucker* und der *Fruchtzucker*, von den Saccharobiosen der *Malzzucker*. Technisch ist es von grösster Wichtigkeit, dass die nicht unmittelbar gährungsfähigen Saccharobiosen und die Polysaccharide unter Wasseraufnahme in unmittelbar gährungsfähige Zuckerarten umgewandelt und dann vergohren werden können.

Ungeformte Fermente oder Enzyme. Die Spaltung der Saccharobiosen und Polysaccharide unter Aufnahme von Wasser in Glucosen — man bezeichnet eine derartige unter Wasseraufnahme erfolgende Spaltung oft als *Hydrolyse* — wird durch sog. *ungeformte Fermente* oder *Enzyme*, eiweissähnliche Verbindungen, bewirkt. Die für die geistige Gährung wichtigsten Enzyme sind das *Invertin* und die *Diastase*.

In dem Hefepilz entsteht das in Wasser lösliche *Invertin*, welches seinen Namen daher hat, dass es Rohrzucker in aequimoleculare Mengen Traubenzucker und Fruchtzucker, in sog. *Invertzucker* zu verwandeln vermag, wodurch das Drehungsvermögen

der Flüssigkeit  
drehen  
die Ebene  
moleculare  
wird durch  
Lösung

$C_{12}H_{22}O_{11}$   
Rohrzucker  
r. d.

Die  
beim Keim  
unterbricht  
Keim die  
Darren  
der Diastase  
vermag  
Hierbei  
Hefe ver  
durch die  
Die  
riobiosen  
Der Milch  
aufnahm  
Trauben  
Beziehung

Glucose

Traubenzucker

Traubenzucker

Traubenzucker

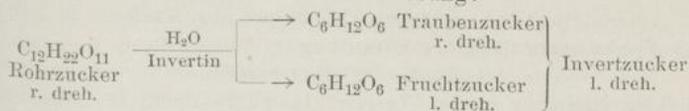
Fruchtzucker

Traubenzucker

Galactose

Traubenzucker

der Flüssigkeit umgekehrt, *invertirt* wird. Rohrzucker ist rechtsdrehend, Traubenzucker ebenfalls, dagegen dreht der Fruchtzucker die Ebene des polarisirten Lichtes stärker nach links als die aequimoleculare Menge Traubenzucker sie nach rechts dreht, folglich wird durch die Inversion aus einer rechtsdrehenden Rohrzuckerlösung eine linksdrehende *Invertzuckerlösung*:



*Diastase* nennt man ein ungeformtes Ferment, welches sich beim Keimen der Gerste (und anderer Körnerfrüchte) bildet. Man unterbricht den Keimprocess des sog. *Grünmalzes*, indem man den Keim durch schnelles Trocknen tödtet und hierauf das *Malz* dem *Darren* unterwirft, bei einer Temperatur, welche die Wirksamkeit der Diastase nicht beeinträchtigt. Die im Malz enthaltene Diastase vermag die Stärke bei einer Temperatur von 50—60° zu hydrolysiren. Hierbei gehen  $\frac{2}{3}$  der Stärke in *Malzzucker*, einem unmittelbar durch Hefe vergärbaren Zucker, über und  $\frac{1}{3}$  in *Dextrin*, welches letztere durch die Diastase sehr viel langsamer in Traubenzucker übergeht.

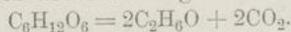
Der Malzzucker gehört wie der Rohrzucker zu den Saccharobiosen, er spaltet sich unter Wasseraufnahme in Traubenzucker. Der Milchzucker, ebenfalls eine Saccharobiose, geht bei der Wasseraufnahme in ein Gemenge aequimolecularer Mengen Galactose und Traubenzucker über. Eine Uebersicht über diese hydrolytischen Beziehungen gibt das folgende Schema:

Kohlenhydrate.

Glucosen, Monosen $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	Saccharobiosen $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	Polysaccharide $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$	
Traubenzucker ←	Malzzucker ←	Stärke	
Traubenzucker ←			
Traubenzucker ←	Rohrzucker	↓	
Fruchtzucker ←			
Traubenzucker ←	Milchzucker		
Galactose ←			
Traubenzucker ←			Dextrin

Die Hydrolyse der Saccharbiosen und der Stärke kann man auch mit warmer verdünnter Schwefelsäure herbeiführen, wodurch die Stärke in Traubenzucker und Dextrin verwandelt wird. In der Technik bedient man sich bei Bereitung zuckerhaltiger Säfte aus stärkehaltigen Materialien zum Zweck der Vergärung fast nur der Diastase des Malzes.

Nach Pasteur zerfallen 94—95 pct. des Zuckers in *Alkohol* und *Kohlensäure* nach der Gleichung:



Zugleich entstehen etwas *Glycerin* (bis zu 2—5 pct.) *Bernsteinsäure* (0,6 pct.) und *Fuselöl*. Im Fuselöl sind normal-Propylalkohol, Isopropylalkohol, Isobutylalkohol  $(CH_3)_2CH.CH_2OH$  und besonders Gärungs-

amylalkohol — ein Gemenge von Isobutylcarbinol  $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3-CH-CH_2-CH_2-OH \end{matrix}$  und optisch-aktivem Methyl-aethylcarbinol  $\begin{matrix} CH_3-CH_2-CH-CH_2-OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$  (S. 130) — aufgefunden worden.

Ausser durch Saccharomycesarten wird die Alkoholgärung auch durch andere Sprosspilze, wie *Mucor mucedo*, hervorgerufen. Bemerkenswerth sind die verschiedenartigen Nebengärungen, die durch Spaltpilze (*Schizomyceten*) hervorgebracht werden. Es scheint, dass die Bildung von Fuselölen (Butyl- und Amylalkohole) bei der gew. Hefegärung durch dieselben verursacht ist. Alkoholgärung ohne Mitwirkung von Organismen findet in unverletzten reifen Früchten (Weintrauben, Kirschen) statt, wenn dieselben in einer  $CO_2$ -Atmosphäre verweilen.

Gewinnung alkoholhaltiger Getränke. Ausgangsmaterialien für die Gewinnung alkoholhaltiger Flüssigkeiten durch Gärung sind:

1. *Zuckerhaltige Pflanzensäfte*,
  2. *Stärkemehlhaltige Materialien*, Samen von Getreide und Kartoffeln.
- Entweder werden die gegohrenen Flüssigkeiten unmittelbar verbraucht: *Wein*, *Bier*, oder sie werden vorher destillirt, *gebrannt*, um so den je nach der Herkunft verschiedenen riechenden und schmeckenden *Braunthein* zu liefern, dessen Alkoholgehalt über 50 pCt. steigen kann:

1. Durch Gärung zuckerhaltiger Pflanzensäfte bereitet man:
 

a. <i>ohne</i> nachherige Destillation aus:	b. <i>mit</i> nachheriger Destillation aus:
Trauben: Wein,	Wein: Cognac,
Äpfeln: Äpfelwein,	Melasse: Rum,
Johannisbeeren: Johannisbeerwein	Kirschen: Kirschwasser (Baden),
u. s. w.	Zwetschen: Sliwowitz (Böhmen)
	u. a. m.

2. Aus stärkemehlhaltigen Materialien, nach Verzuckerung der Stärke mit Malz, durch Gärung:

- |  |  |
|--|--|
| a. <i>ohne</i> spätere Destillation aus: | b. <i>mit</i> späterer Destillation aus: |
| Gerste: Bier,                            | Gerste und Roggen, Weizen oder           |
| Weizen: Weissbier (Berlin).              | Hafer und Mais: Kornbraun-               |
|  | wein verschiedener Art,                  |
|  | Reis: Arrac (Ostindien),                 |
|  | Kartoffeln: Kartoffelspiritus-           |

alkohol  
Kartoffeln  
einem ge  
man das  
toffeln in  
wird hier  
57—60°  
verzucker  
abgekühlt  
virter“ L  
liefert de  
Rückstan  
G

spiritus  
von Sav  
zuerst üb  
und ande  
Alkohol e  
geht der  
völlig fus  
Wasser v  
die Fusel  
destillirt  
glühter P  
oder Bar  
N

Alkohol l  
ganz klar  
man abso  
Natrium  
Wasser e  
Na  
erkennt u  
oder inde  
Jodoform  
Benzoësä  
2744).

Ein  
beweglic  
Geruch b  
oder 0,7  
erstarrt  
Flamme,  
mit Was  
Maximur

1)

2)

Gewinnung von Kartoffelspiritus<sup>1)</sup>. Der reine Aethylalkohol wird aus dem Kartoffelspiritus bereitet. Zunächst erhitzt man die Kartoffeln mit Dampf unter 2–3 Atmosphären Druck im sog. *Dämpfer*, einem geschlossenen Apparat auf 140–150°. Nach der Dämpfung öffnet man das untere Ventil des Dämpfers, durch welches nunmehr die Kartoffeln im Zustand von Kartoffelbrei herausgedrückt werden. Derselbe wird hierauf mit fein zerquetschtem, mit Wasser angerührtem Malz bei 57–60° im *Maischapparat* gemischt und hierdurch die Kartoffelstärke verzuckert. Die *Maische* lässt man, nachdem sie auf Gärtemperatur abgekühlt ist, in die *Gäyhottiche* fließen, in denen sie mit „*reincultivirter*“ *Kunsthefe* in Gärung gebracht wird. Die gegohrene Maische liefert der Destillation unterworfen den Rohspiritus; den Destillationsrückstand nennt man *Schlempe*.

Gewinnung von reinem absolutem Alkohol. Der Rohspiritus wird zur weiteren Reinigung fabrikmässig in Colonnenapparaten von Savalle, Pistorius, Ilges<sup>2)</sup> u. a. fractionirt destillirt (S. 56). Der zuerst übergehende, leichter flüchtige Vorlauf enthält Aldehyd, Acetal und andere Substanzen. Es folgt dann ein reinerer Spiritus, 90–96 pct. Alkohol enthaltend, welcher in der Technik *Sprit* genannt wird. Zuletzt geht der Nachlauf über, welcher die Fuselöle enthält. Um den Spiritus völlig fuselfrei zu erhalten, wird er vor der Destillation, nachdem er mit Wasser verdünnt worden ist, durch ausgeglühte Holzkohle filtrirt, welche die Fuselöle zurückhält. Um völlig wasserfreien Alkohol zu gewinnen, destillirt man den rectificirten Spiritus (mit 95–96 pct. Alkohol) mit gechlörter Pottasche, wasserfreiem Kupfersulfat, gebranntem Kalk (A. 160, 249) oder Baryumoxyd.

Nachweis von Wasser im Alkohol. Wasserfreier (absoluter) Alkohol löst Baryumoxydhydrat mit gelber Farbe. Er löst sich in wenig Benzol ganz klar auf; bei mehr als 3 pct. Wasser findet Trübung statt. Fügt man absoluten Alkohol zu einem Gemenge von Anthrachinon mit etwas Natriumamalgam, so färbt er sich dunkelgrün, während bei Spuren von Wasser eine rothe Färbung eintritt (B. 10, 927).

Nachweis von Alkohol. Geringe Mengen von Alkohol in Lösungen erkennt und bestimmt man entweder durch Oxydation zu Aldehyd (s. diesen), oder indem man ihn mittelst verdünnter Kalilauge und etwas Jod in Jodoform überführt (B. 13, 1002); ferner durch Ueberführung in den Benzoesäureester mit Benzoylchlorid und Natronlauge (B. 19, 3218; 21, 2744).

Eigenschaften. Der absolute reine Alkohol ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, die einen angenehmen ätherischen Geruch besitzt, bei 78,3° (760 mm) siedet und das spec. Gew. 0,806 bei 0°, oder 0,789 bei 20° zeigt. Bei –90° wird er dickflüssig; bei –130° erstarrt er zu einer weissen Masse. Er brennt mit nicht leuchtender Flamme, absorbirt sehr energisch Wasser aus der Luft. Beim Mischen mit Wasser findet unter Erwärmung eine Contraction statt, deren Maximum bei einem Gehalt an Wasser eintritt, welcher nahe der

<sup>1)</sup> Ferd. Fischer: Hdb. d. chem. Technologie. 14. Aufl. 1893. S. 948.

<sup>2)</sup> Ferd. Fischer: Hdb. d. chem. Technologie. 14. Aufl. 1893. S. 959.

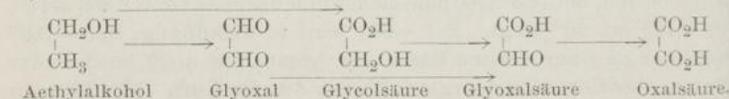
Formel  $C_2H_6O + 3H_2O$  entspricht. Der Gehalt wässriger Lösungen an Alkohol wird entweder in Gewichtsprocenten (Graden nach Richter)<sup>1)</sup> oder in Volumprocenten (Graden nach Tralles) angegeben. Man ermittelt ihn mittelst sog. „Alkoholometer“, deren Scala entweder direct Gewichtsprocente oder Volumprocente für eine bestimmte Temperatur (15° C.) angeben. Oder man ermittelt die Dampfspannung mit dem sog. *Vaporimeter* von Geissler, oder bestimmt den Siedepunkt mittelst des *Ebullioskops*.

In alkoholhaltigen Getränken bestimmt man nach vorausgegangener Destillation den Alkoholgehalt des Destillates<sup>2)</sup>.

Der Alkohol löst viele mineralische Salze, die Aetzkalkalien, die Kohlenwasserstoffe, Harze, Fettsäuren und die meisten anderen Kohlenstoffverbindungen. Auch die meisten Gase lösen sich in ihm leichter als in Wasser; so lösen 100 Volume Alkohol 7 Vol. Wasserstoff, 25 Vol. Sauerstoff, 13 Vol. Stickstoff.

Mit einigen Salzen, wie mit Calciumchlorid, Magnesiumnitrat, bildet der Aethylalkohol krystallinische Verbindungen, in denen er die Rolle des Krystallwassers spielt.

Umwandlungen. Der Aethylalkohol liefert mit Alkalimetallen: Alkoholate; mit Schwefelsäure: Aethylschwefelsäure; mit Brom- und Jodphosphor: Brom- beziehungsweise Jodaethyl. Als primärer Alkohol wird er durch Oxydationsmittel, wie Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, Chromsäure, Platinschwarz und Luft in Acetaldehyd und Essigsäure übergeführt (S. 120). Durch Chlor und Brom wird er zu Acetaldehyd oxydirt und dieser alsdann durch Substitution in Chloral  $CCl_3CHO$ , beziehungsweise Bromal  $CBr_3CHO$  verwandelt. Durch Einwirkung von Bleichkalk geht er in Chloroform, durch Jod und Alkali in Jodoform über. Salpetersäure, die frei von salpetriger Säure ist, wandelt den Alkohol in Aethylnitrat (S. 143) um. Man vermag aber auch unter geeigneten Bedingungen den Alkohol so mit Salpetersäure zu oxydiren, dass ausser der  $CH_2OH$ -Gruppe die  $CH_3$ -Gruppe angegriffen wird, wodurch Glyoxal, Glycolsäure, Glyoxalsäure und Oxalsäure entstehen:



<sup>1)</sup> Tafeln zur Ermittlung des Alkoholgehaltes von Alkohol-Wassermischungen aus dem specifischen Gewicht von Windisch. Berlin 1893.

<sup>2)</sup> Post: Chemisch-technische Analyse. Braunschweig 1881. Bückmann: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden. Berlin 1888. König: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. 1893. Elsner: Die Praxis des Chemikers bei Untersuchung von Nahrungsmitteln u. s. w. 1893.

Alkoholate. Von den Alkoholaten ist das Natriumaethylat das wichtigste, da es zu einer Reihe kernsynthetischer Reactionen als Wasser und Alkohol abspaltendes Mittel Verwendung gefunden hat. Stellt man es durch Lösen von Natrium in Alkohol dar, so ist es erst durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 200° völlig vom Alkohol frei als weisses voluminöses Pulver zu erhalten (A. 202, 294; B. 22, 1010). Oder man erhitzt eine mit der berechneten Menge Natrium versetzte Toluol- oder Xylollösung von Alkohol bis zur Aufzehrung des Natriums unter Rückflusskühlung (B. 24, 649). Durch überschüssiges Wasser werden die Alkoholate in Alkohol und Natriumhydroxyd zersetzt, bei wenig Wasser ist die Umsetzung nur eine theilweise. Es bilden sich daher auch die Alkoholate beim Lösen von KOH und NaOH in starkem Alkohol.

Aluminiumaethylat  $Al(OC_2H_5)_3$  ist bemerkenswerth, weil es unter stark vermindertem Druck unzersetzt flüchtig ist.

Substituirte Aethylalkohole sind:

- |                      |   |
|----------------------|---|
| 1. $CH_2Cl.CH_2OH$   | Monochlorhydrin (Brom-, Jodhydrin).                         |
| 2. $CHCl_2.CH_2OH$   | Dichloraethylalkohol, flüssig, Sdep. 146° (B. 20, R. 363).  |
| 3. $CCl_3.CH_2OH$    | Trichloraethylalkohol, Schmp. 18°, Sdep. 151° (A. 210, 63). |
| 4. $CH_2NO_2.CH_2OH$ | Nitroaethylalkohol.   |
| 5. $CH_2NH_2.CH_2OH$ | Oxaethylamin  |
| 6. $CH_3.CH(NH_2)OH$ | Aldehydammoniak   |
- Amidoaethylalkohole.

Von diesen Verbindungen werden 1, 2 und 5 bei dem Aethylen-glycol, 6 bei dem Acetaldehyd abgehandelt. Di- und Trichloraethylalkohol sind durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Di- bzw. Trichloracetaldehyd erhalten worden (S. 116); der Trichloraethylalkohol auch aus Urochloralsäure (s. d.) Die Beziehungen der drei chloresubstituirten Aethylalkohole zu den sauerstoffhaltigen Verbindungen, als deren Chloride sie aufgefasst werden können, geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

$CH_2Cl.CH_2OH$	entspricht	$CH_2OH.CH_2OH$
Monochloraethylalkohol		Glycol
$CHCl_2.CH_2OH$	"	$CHO.CH_2OH$
Dichloraethylalkohol		Glycolaldehyd
$CCl_3.CH_2OH$	"	$COOH.CH_2OH$
Trichloraethylalkohol		Glycolsäure.

3. Propylalkohole [*Propanole*]  $C_3H_7.OH$ . Wie in der Einleitung zu den einwerthigen Alkoholen auseinandergesetzt wurde, sind zwei isomere Propylalkohole der Theorie nach denkbar: Der primäre normale Propylalkohol und der secundäre Isopropylalkohol. Aus den Bildungsweisen und Umwandlungsreactionen folgt ihre Konstitution (S. 117).

Normalpropylalkohol:  $CH_3CH_2.CH_2OH$ , Sdep. 97,4°, spec. Gew. 0,8044 bei 20°.

Isopropylalkohol:  $CH_3CH(OH)CH_3$ , Sdep. 82,7°, spec. Gew. 0,7887 bei 20°.

Der Normalpropylalkohol findet sich im Fuselöl (Chancel 1853) und wird daraus durch fractionirte Destillation dargestellt. Er bildet eine angenehm riechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischt, sich aber nicht in einer kalten ge-

sättigten Chlorcalciumlösung auflöst, wodurch er vom Aethylalkohol unterschieden werden kann. Er kann durch Reduction von Propylaldehyd erhalten werden und geht durch Oxydation in Propylaldehyd und Propionsäure über. Mit Schwefelsäure bildet er Propylen, das mit Jodwasserstoff in Isopropyljodid übergeht. Aus dem Isopropyljodid kann man den Isopropylalkohol darstellen (S. 117), welcher auch aus Aceton, seinem Oxydationsproduct, bei der Reduction entsteht.

Der secundäre oder Isopropylalkohol, das *Dimethylcarbinol* wurde 1855 von Berthelot aus Propylen mit Schwefelsäure (S. 114) und 1862 von Friedel aus Aceton erhalten. Kolbe (Z. Ch. (1862) 687), erkannte in dem Isopropylalkohol den ersten Vertreter der von ihm vorausgesagten secundären Alkohole.

Er entsteht auch aus Propylenoxyd  $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{O}$  durch Reduction und aus Ameisensäureester mittelst Zink und Jodmethyl. Bemerkenswerth ist seine Bildung aus Normalpropylamin durch salpetrige Säure neben primärem Propylalkohol und Propylen.

Am zweckmässigsten gewinnt man ihn aus Isopropyljodid (S. 114), das sich leicht aus Glycerin bereiten lässt, durch Kochen mit 10 Th. Wasser und frisch gefälltem Bleihydroxyd am Rückflusskühler, oder durch Erhitzen mit 20 Vol. Wasser auf 100° (A. 186, 391).

Trichlorisopropylalkohol  $\begin{matrix} \text{CCl}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH.OH}$  entsteht aus Chloral und Zinkmethyl (S. 116), schmilzt bei 49° und siedet gegen 155° (A. 210, 78).

4. Butylalkohole  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  sind 4 isomere möglich: 2 primäre, 1 secundärer und 1 tertiärer (S. 111), die sämmtlich bekannt sind:

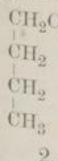
Name	Formel	Smp.	Sdep.	Spec. Gew.
1. Normalbutylalkohol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	flüssig	116,8°	0,8099 bei 20°
2. Isobutylalkohol	$(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2\text{OH}$	"	108,4°	0,8020 " 20°
3. Secundärer Butylalkohol	$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH} \end{matrix} \text{CH.OH}$	"	99°	0,827 " 0°
4. Tertiärer Butylalkohol	$(\text{CH}_3)_3\text{C.OH}$	25°	83°	0,7788 " 30°

1. Der Normalbutylalkohol, *Normalpropylcarbinol* [*1-Butanol*], entsteht aus Butyraldehyd durch Reduction (Methode 4a, S. 115). Bemerkenswerth ist seine Darstellung durch Schizomycesgährung aus Glycerin neben Trimethylenglycol  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}_2(\text{OH})$  (Fitz, B. 16, 1438).

Trichlorbutylalkohol  $\text{CH}_3\text{CHCl.CCl}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , aus Butylchloral und Zinkaethyl (S. 116), schmilzt bei 62° und siedet unter 45 mm bei 120° (A. 213, 372).

3. Secundärer Butylalkohol, *Methylaethylcarbinol*, *Butylenhydrat* [*2-Butanol*], ist eine stark riechende Flüssigkeit. Er entsteht aus dem Normalbutylalkohol durch Umwandlung in Butylen — unter Wasserabspaltung —, Anlagerung von Jodwasserstoff und Verseifung des Jodides (S. 117). Dasselbe Jodid wird durch Behandlung von Erythrit  $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_2\text{CH}_2\text{OH}$

mit Jod  
Wasser  
Di  
secundäre  
folgendes



2.

[Methyl-  
toffelspir  
leicht in  
lagerung  
butylalko  
werden

4.3

1863 als  
Alkohole  
(S. 115) d  
hol die de  
was wohl  
lung dess  
 $\text{CH}_2\text{OH}$  u  
Isobutyle  
Wasserent  
duction d  
tertiäres E

Die

sind bei c

5.

möglich:  
kann sin  
meln und  
der sich  
und Am

1. Normal

2. Isobutyl

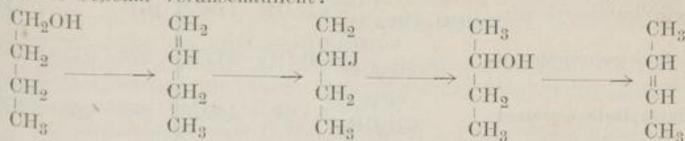
3. Activer

4. Tertiär

Richte

mit Jodwasserstoff erhalten. Durch Erhitzen auf 240–250° zerfällt er in Wasser und  $\beta$ -Butylen  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ .

Die genetischen Beziehungen zwischen dem normalen primären und sekundären Butylalkohol, sowie dem  $\alpha$ -Butylen und  $\beta$ -Butylen werden durch folgendes Schema veranschaulicht:



2. **Isobutylalkohol**, *Isopropylcarbinol*, *Gährungsbutylalkohol*, [*Methyl-2-propanol-1*], findet sich im Fuselöl, namentlich des Kartoffelspiritus, und besitzt einen fuseligen Geruch. Er lässt sich leicht in Isobutylen  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  umwandeln, aus dem durch Anlagerung von Halogenwasserstoffsäuren Abkömmlinge des Tertiärbutylalkohols entstehen, die in den letzteren Alkohol übergeführt werden können (S. 88).

4. **Tertiärbutylalkohol**, *Trimethylcarbinol* [*Dimethyl-aethanol*], wurde 1863 als erster Vertreter der von Kolbe vorausgesehenen tertiären Alkohole durch Butlerow (A. 144, 1) aus Acetylchlorid und Zinkmethyl (S. 115) dargestellt. Durch Oxydation entsteht aus dem tertiären Butylalkohol die dem Isobutylalkohol entsprechende Isobuttersäure  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , was wohl aus der Zwischenbildung von Isobutylen  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ , Umwandlung desselben durch Anlagerung von Wasser in Isobutylalkohol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  und Oxydation des letzteren zu erklären ist (A. 189, 73). Das Isobutylen, welches aus Isobutylalkohol und tertiärem Butylalkohol durch Wasserentziehung entsteht, kann man durch Addition von  $\text{ClOH}$  und Reduction des entstandenen Chlorhydrins in Isobutylalkohol und durch  $\text{HJ}$  in tertiäres Butyljodid, also in tertiären Butylalkohol zurückverwandeln (S. 117).

Die Siedepunkte der Halogenwasserstoffsäureester der Butylalkohole sind bei den Halogenalkylen zusammengestellt (S. 99).

5. **Amylalkohole**  $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{OH}$ . Der Theorie nach sind 8 Isomere möglich: 4 primäre, 3 sekundäre und 1 tertiärer, die sämtlich bekannt sind. Die nachfolgende Zusammenstellung enthält die Formeln und Siedepunkte der 8 Amylalkohole, sowie die Siedepunkte der sich von ihnen ableitenden Amylchloride, Amylbromide und Amyljodide:

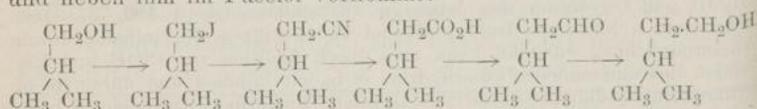
Name	Formel	Sdep.	Sdep. Cl:	Sdep. Br:	Sdep. J:
1. Normalamylalkohol . . .	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\cdot\text{OH}$	137°	106°	129°	155°
2. Isobutylcarbinol . . .	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$	131,4°	100°	120°	148°
3. Activer Amylalkohol . . .	$\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{*}{\text{C}}}\text{H}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	128,7°	98°	118°	144°
4. Tertiärbutylcarbinol . . .	$(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$	102°	—	—	—

Name	Formel	Sdep.	Sdep. Cl:	Sdep. Br:	Sdep. J:
5. Diaethylcarbinol . .	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CH.OH}$	116 <sup>0</sup> .	—	—	145 <sup>0</sup>
6. Methyl-n-propylcarb.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}^*\text{H.OH} \end{array}$	118,5 <sup>0</sup>	104 <sup>0</sup>	—	144 <sup>0</sup>
7. Methyl-isopropylcarb.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{C}^*\text{H.OH} \end{array}$	112,5 <sup>0</sup>	91 <sup>0</sup>	115 <sup>0</sup>	138 <sup>0</sup>
8. Dimethylaethylcarbinol .	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*\text{H.OH} \end{array}$	102,5 <sup>0</sup>	86 <sup>0</sup>	108 <sup>0</sup>	127 <sup>0</sup>

Drei dieser 8 Alkohole enthalten ein mit einem Sternchen \* gekennzeichnetes asymmetrisches Kohlenstoffatom, sind also in je drei Modificationen: zwei optisch activen und einer optisch inactiven Modification (S. 38) denkbar, wodurch die Zahl der möglichen Amylalkohole auf 14 steigen würde.

1. Der normale Amylalkohol wird am leichtesten aus normalem Amylamin aus Capronsäure (s. d.) dargestellt. Er ist in Wasser nahezu unlöslich und besitzt einen fuseligen, kratzenden Geruch.

2. **Isobutylcarbinol**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  findet sich als Angelicasäure- und Crotonsäureester im römischen Kamillenöl und bildet den Hauptbestandtheil des aus dem Fuselöl abgeschiedenen Gährungsamyalkohols (S. 124). Rein ist er synthetisch vom Isobutylalkohol aus erhalten worden, der ihm in der Structur nahe steht und neben ihm im Fuselöl vorkommt:



Der aus dem Fuselöl abgeschiedene Gährungsamyalkohol, von unangenehmem, zum Husten reizenden Geruch, bei 129 bis 132<sup>0</sup> siedend, besteht hauptsächlich aus inactivem Isobutylcarbinol. Ausserdem enthält er Methylaethylcarbinol als activen Bestandtheil. Er dreht die Polarisationssebene nach links; die Activität ist durch den activen Amylalkohol verursacht.

Beide Alkohole lassen sich durch die verschiedene Löslichkeit der amylschwefelsauren Baryumsalze trennen. Das schwerer lösliche Salz liefert das inactive Isobutylcarbinol (Pasteur). Leichter gelingt nach Le Bel die Trennung der beiden Alkohole durch Einleiten von  $\text{ClH}$ ; das Isobutylcarbinol wird zuerst esterificirt, während der active Amylalkohol zurückbleibt (A. 220, 149). Ersterer giebt bei der Oxydation inactive, letzterer active Valeriansäure. Mit Zinkchlorid destillirt giebt der rohe Gährungsamyalkohol das gew. Amylen, welches hauptsächlich aus  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_3$  besteht, entstanden durch Umlagerung des Isobutylcarbinols; ausserdem enthält das Amylen noch  $\gamma$ -Amylen und  $\alpha$ -Amylen (S. 89).

3. Activer Amylalkohol, *Secundärbutylcarbinol*, *Methylaethylcarbinol*

carbinol  
die links  
hols. Th  
-4,38<sup>0</sup>.  
linge: C  
sind opti  
D

inactive  
tylcarbin  
4.

Chlorides  
Natriuma  
ger Säure  
aethylcar  
5.

sensäure-  
lässt sich  
stoff in d  
den entsp  
CH<sub>3</sub>

CH<sub>2</sub>  
CH.OH  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Di  
Methylno

6.  
Penicilliu  
Modificati

7.  
Zwischenl

säuren un  
CE

CE  
C

CH<sub>3</sub>  
Di

dem a-Is  
wasserstof

8.  
drat (CH

C<sub>2</sub>  
lich schl  
dargestel

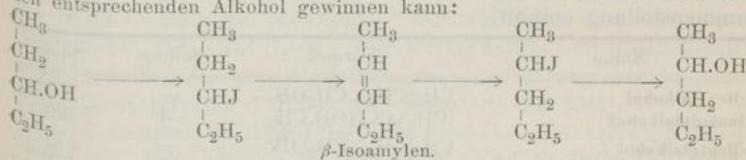
Al  
zink gew

*carbinol*  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$ . Von den beiden activen Modificationen ist die linksdrehende der optisch active Bestandtheil des Gährungsamylalkohols. Ihre Menge beträgt gegen 13 pct. und ihr Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = -4,38^\circ$ . Die aus dem Links-secundärbutylcarbinol dargestellten Abkömmlinge: Chlorid, Bromid, Jodid, Methylaethyllessigsäure (s. Valeriansäure) sind optisch activ und zwar rechtsdrehend.

Durch Erhitzen mit Aetznatron entsteht daraus nach Le Bel die inactive Modification, die durch Spaltpilzgährung das Rechts-secundärbutylcarbinol liefert (B. 15, 1506).

4. Tertiärbutylcarbinol  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  entsteht durch Reduction des Chlorides der Trimethyllessigsäure oder Pivalinsäure (B. 24, R. 557) mit Natriumamalgam; es schmilzt bei 48–50°. Sein Amin gibt mit salpetriger Säure in Folge einer merkwürdigen Atomverschiebung das Dimethylaethylcarbinol (B. 24, 2161).

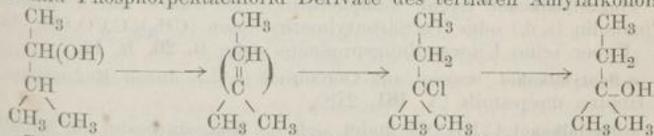
5. Diaethylcarbinol  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{OH}$  wurde durch Behandlung von Ameisensäure-äthylester mit Zink und Jodaethyl erhalten. Aus seinem Jodid lässt sich  $\beta$ -Isoamylen  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$  darstellen, das durch Jodwasserstoff in das Jodid des Methyl-normalpropylcarbinols übergeht, aus dem man den entsprechenden Alkohol gewinnen kann:



Die beiden Methylpropylcarbinole entstehen durch Reduction von Methylnormalpropylketon und Methylisopropylketon durch Natriumamalgam.

6. Methylnormalpropylcarbinol  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$  wird durch *Penicillium glaucum* optisch activ (Le Bel), indem die rechtsdrehende Modification zerstört wird und die linksdrehende übrig bleibt.

7. Methylisopropylcarbinol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$  liefert, offenbar unter Zwischenbildung von Amylen  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ , mit Halogenwasserstoff-säuren und Phosphorpentachlorid Derivate des tertiären Amylalkohols:



Die wahren Derivate des Methyl-isopropylcarbinols entstehen aus dem  $\alpha$ -Isoamylen  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2$  (S. 89) durch Addition der Halogenwasserstoffe bei gew. Temperatur oder beim Erwärmen.

8. Tertiärer Amylalkohol, *Dimethyl-äthylcarbinol*, *Amylenhydrat*  $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{C}\cdot\text{OH} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ , eine wie Kampher riechende Flüssigkeit, die ähnlich schlafferregend wie Chloralhydrat wirkt und daher technisch dargestellt wird.

Als Ausgangsmaterial dient der Gährungsamylalkohol, der mit Chlorzink gewöhnliches Amylen liefert, das hauptsächlich aus  $\beta$ -Isoamylen

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  (S. 89) besteht. Man schüttelt es mit Schwefelsäure und kocht die Lösung mit Wasser (A. 190, 345). Ferner entsteht es aus dem Amin des Tertiärbutylcarbinols (s. d.) mit salpetriger Säure (B. 24, 2519) und aus Propionylchlorid mit Zinkmethyl (S. 115). Es zersetzt sich bei 200° in Wasser und  $\beta$ -Isoamylen.

#### Höhere homologe Grenzalkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ .

Von den höheren homologen Grenzalkoholen sind zahlreiche Vertreter bekannt. Von den theoretisch möglichen 17 Hexylalkoholen sind 14, von den 38 Heptylalkoholen 13 dargestellt. Je höher wir in der Reihe kommen, um so grösser ist die Anzahl der theoretisch möglichen, um so geringer die Anzahl der bekannten Alkohole. Nur einige dieser Alkohole sind bemerkenswerth, sei es ihrer Bildungsweise oder ihrer Structur, sei es ihres Vorkommens im Pflanzen- und Thierreich wegen. Meist sind es normale Alkohole, deren Namen, Formeln, Schmelz- und Siedepunkte die folgende Zusammenstellung enthält:

Name	Formel	Schmp.	Sdep.
n-Hexylalkohol . . . . .	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	—	157°
Pinakolyalkohol . . . . .	$(\text{CH}_3)_3\text{CCHOH}\cdot\text{CH}_3$	+4°	120°
n-Heptylalkohol . . . . .	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$	—	175°
Pentamethyläthylalkohol . . . . .	$(\text{CH}_3)_5\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	+17°	131°
n-Octylalkohol . . . . .	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$	—	199°
Cetylalkohol oder Aethal . . . . .	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{OH}$	+49,5°	g. 340°
Cerylalkohol oder Cerotin . . . . .	$\text{C}_{27}\text{H}_{55}\cdot\text{OH}$	79°	—
Melissyl- oder Myrietylalkohol . . . . .	$\text{C}_{30}\text{H}_{61}\cdot\text{OH}$	85°	—

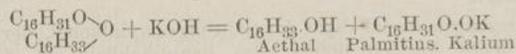
n-Hexylalkohol kommt als Essigsäure- und Buttersäureester im Oel des Samens von *Heracleum giganteum* vor (A. 163, 193).

Pinakolyalkohol riecht kampherartig. Er wurde durch Reduction von Pinakolin (s. d.) oder Tertiärbutylmethylketon  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  dargestellt. Ueber seine Umwandlungsproducte siehe B. 26, R. 14.

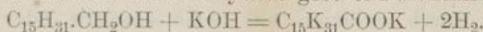
n-Heptylalkohol wurde aus Oenanthol (s. d.) durch Reduction und aus n-Heptan dargestellt (A. 161, 278).

n-Octylalkohol  $\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot\text{OH}$  findet sich als Essigsäureester im flüchtigen Oel von *Heracleum sphondylium*, als Buttersäureester im Oel von *Pastinaca sativa*, und im Oel von *Heracleum giganteum* (A. 185, 26).

Cetylalkohol, Hexadecylalkohol, Aethal  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ . Dieser Alkohol bildet eine weisse, krystallinische, bei 49,5° schmelzende Masse. Er wurde 1818 von Chevreul aus *Palmitinsäure-cetylester*, dem Hauptbestandtheile des *Waltraths* (s. Palmitinsäure), durch Verseifen mit alkoholischer Kalilösung erhalten:



Beim Schmelzen mit Kalihydrat gibt er Palmitinsäure (S. 120):



**Cerylalkohol**, *Cerotin*  $C_{27}H_{55}.OH$ , bildet als Cerotinsäureester  $C_{27}H_{55}O$ .  $O.C_{27}H_{55}$  das *chinesische Wachs* und wird durch Schmelzen des letzteren mit Kalihydrat gewonnen. Das Cerotin bildet eine weisse krystallinische Masse, die bei  $79^{\circ}$  schmilzt. Mit Kalihydrat geschmolzen giebt es Cerotinsäure.

**Melissylalkohol**, *Myricylalkohol*  $C_{30}H_{61}.OH$ , findet sich als Palmitinsäureester im *Bienenwachs* und wird in derselben Weise wie die vorhergehenden abgeschieden. Er schmilzt bei  $85^{\circ}$ . Sein Chlorid schmilzt bei  $64^{\circ}$ , das Jodid bei  $69.5^{\circ}$ . Das Myricyljodid liefert mit Natrium das *Hexacontan*  $C_{60}H_{122}$  oder Dimyricyl (S. 78).

## B. Ungesättigte Alkohole.

### 1. Olefinalkohole $C_nH_{2n-1}.OH$ .

Die ungesättigten Alkohole stehen zu den Olefinen in demselben Verhältniss wie die gesättigten Alkohole zu den Paraffinen. Sie zeigen ausser dem allgemeinen Verhalten der Alkohole noch die Additionsfähigkeit der Olefine. Der wichtigste Vertreter ist der Allylalkohol  $CH_2=CH.CH_2OH$ . Durch Oxydation mit Chamäleonlösung entstehen aus den Allylalkoholen unter Lösung der doppelten Bindung dreisäurige Alkohole: Glycerine (B. 21, 3347).

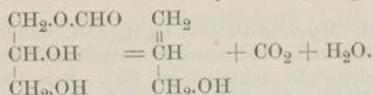
1. **Vinylalkohol**  $CH_2=CH.OH$  ist in Form einer Quecksilberoxychloridverbindung:  $C_2H_3O_2Hg_3Cl_2$  aus Aethyläther durch alkalische Quecksilbermonoxychloridlösung abgeschieden worden, in dem er stets in kleiner Menge enthalten ist (Poleck und Thümmel, B. 22, 2863). Er entsteht unter gleichzeitiger Bildung von  $H_2O_2$  aus dem Aether durch Oxydation mit atmosphärischem Sauerstoff. Aus seiner Quecksilberverbindung konnte der Vinylalkohol nicht abgeschieden werden, stets trat wie bei allen Reactionen, bei denen er entstehen sollte, der isomere Acetaldehyd  $CH_3CHO$  auf. Wie schon in der Einleitung mitgetheilt wurde, hat die Atomgruppierung  $=C=CH.OH$  das Bestreben, sich in  $=CH.C \begin{matrix} O \\ // \\ H \end{matrix}$  umzulagern (Erlenmeyer sen. B. 13, 309; 14, 320), indessen sind doch einige beständigere Verbindungen als der Vinylalkohol, sog. Oxymethylenverbindungen, bekannt geworden, in denen wahrscheinlich die Gruppierung  $=C=CHOH$  enthalten ist.

Als Halogenwasserstoffsäureester des Vinylalkohols sind die Monohalogen substituitionsproducte des Aethylens (S. 107) aufzufassen. Der Vinylaether sowie der Vinylaethyläther sind bekannt (S. 141).

2. **Allylalkohol** [*Propenol-3*]  $C_3H_5.OH = CH_2.CH.CH_2.OH$ . Allylverbindungen finden sich im Pflanzenreich: im Knoblauchöl das Allylsulfid, im Senföl die Verbindung  $C_3H_5N=C=S$  das Allylsenföl. Der Allylalkohol kann 1. durch Erhitzen des leicht aus Glycerin darstellbaren Allyljodids mit 20 Th. Wasser auf  $100^{\circ}$  erhalten werden. 2. Er entsteht ferner durch die Einwirkung von nasc. Wasserstoff auf Acrolein  $CH_2.CH.CO.H$ , und 3. von Natrium auf das Dichlorhy-

drin  $\text{CH}_2\text{Cl.CHCl.CH}_2\text{OH}$  (B. 24, 2670). 4. Man gewinnt ihn am besten aus Glycerin durch Erhitzen mit Ameisensäure oder Oxalsäure (A. 167, 222).

Bei dieser Reaction zerfällt die Oxalsäure zunächst in  $\text{CO}_2$  und Ameisensäure, welche mit dem Glycerin Monoameisensäureester bildet; letzterer zerfällt beim Destilliren in Allylalkohol,  $\text{CO}_2$  und Wasser:



Der Allylalkohol bildet eine bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, die bei  $96-97^\circ$  siedet; sp. Gew. 0,8540 bei  $20^\circ$ . Bei  $-50^\circ$  erstarrt er krystallinisch. Er mischt sich mit Wasser und brennt mit leuchtender Flamme.

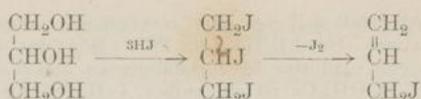
Bei der Oxydation mit Silberoxyd bildet er *Acrolein* und *Acrylsäure*; mit Chromsäure entsteht nur *Ameisensäure* (keine Essigsäure), mit Kaliumpermanganat *Glycerin* (B. 21, 3351). Durch nasirenden Wasserstoff scheint er nicht verändert zu werden, wie schon seine Bildung aus Acrolein zeigt. Chlor wirkt theils oxydirend, theils addirend, es entstehen Acrolein und das Dichlorhydrin des Glycerins (B. 24, 2670); beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf  $150^\circ$  entsteht neben Ameisensäure und anderen Producten auch Normalpropylalkohol.

Halogenwasserstoffsäureester des Allylalkohols werden aus Allylalkohol auf dieselbe Weise, wie die entsprechenden Verbindungen aus dem Aethylalkohol dargestellt. Sie sind isomer mit den  $\beta$ -Halogen- und  $\gamma$ -Halogenpropylenen (S. 107), vor denen sie sich durch ihre grössere Befähigung zu Doppelersetzungen auszeichnen.

	Formel	Sdep.	Sp. Gew.
Allylfluorid (B. 24, R. 40)	$\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{F}$	$-10^\circ$	—
Allylchlorid . . . . .	$\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	$46^\circ$	0,9379 bei $20^\circ$
Allylbromid . . . . .	$\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$	$71^\circ$	1,461 „ $0^\circ$
Allyljodid . . . . .	$\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$	$101^\circ$	1,789 „ $16^\circ$

Die Allylhalogenide sind lauchartig riechende Flüssigkeiten. Allylchlorid liefert mit  $\text{HCl}$  auf  $100^\circ$  erhitzt Propylenchlorid  $\text{CH}_3\text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . Allylbromid liefert mit  $\text{HBr}$  auf  $100^\circ$  erhitzt Trimethylenbromid  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . Durch Addition von Halogenen entstehen die Trihalogenwasserstoffsäureester des Glycerins.

**Jodallyl.** Am häufigsten wird das aus Glycerin durch Einwirkung von  $\text{HJ}$  oder  $\text{J}$  und  $\text{P}$  leicht darstellbare Jodallyl verwendet. Man kann annehmen, dass zuerst aus Glycerin das Trijodhydrin  $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_2\text{J}$  entsteht, welches in Jod und Allyljodid zerfällt (Darstellung: A. 185, 191; 226, 206.)



Bei überschüssigem Hg oder PJ<sub>3</sub> wird das Allyljodid in Iso-Propyljodid (S. 100) verwandelt.

Bei andauerndem Schütteln von Allyljodid in alkoholischer Lösung mit Hg bilden sich farblose Blättchen von C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>.Hg.J (S. 184), woraus mit Jod reines Allyljodid entsteht:



Mit alkoholischer Kalilauge liefert das Allyljodid: Allylaethyläther mit Schwefelkalium: Allylsulfid (S. 149); mit Rhodankalium: Allylrhodanat, das leicht in Allylsenföl (s. d.) übergeht. Ferner hat das Allyljodid zur Synthese ungesättigter Alkohole Verwendung gefunden.

**Halogensubstituierte Allylkohole** sind aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dichlorpropylen und  $\beta$ -Dibrompropylen erhalten worden.

$\alpha$ -Chlorallylkohol CH<sub>2</sub>=CCl.CH<sub>2</sub>OH Sdep. 136°

$\beta$ -Chlorallylkohol CHCl=CH.CH<sub>2</sub>OH " 153°

$\alpha$ -Bromallylkohol CH<sub>2</sub>=CBr.CH<sub>2</sub>OH " 152°

Aus dem  $\alpha$ -Chlorallylkohol hat man den Acetonalkohol (s. d.) dargestellt und aus  $\alpha$ -Bromallylkohol den Propargylalkohol (s. u.).

3.  **$\beta$ -Allylkohol** CH<sub>2</sub>=C(OH).CH<sub>3</sub> ist nur in Form seines Aethers (S. 141) bekannt. Natrium- $\beta$ -Allylkoholat scheint bei der Einwirkung von Natrium auf Aceton zu entstehen (A. 278, 116), welches mit trockenem Aether verdünnt ist.

4. **Crotonylalkohol** CH<sub>3</sub>.CH=CH.CH<sub>2</sub>OH aus Crotonaldehyd CH<sub>3</sub>.CH=CH.CHO erhalten, siedet bei 117–120°.

**Höhere homologe Allylkohole**, secundäre und tertiäre, sind durch Einwirkung von Zinkalkylen auf ungesättigte Aldehyde, beziehungsweise von Zink und Jodallyl auf Ketone (S. 116) erhalten worden (B. 17, R. 316; A. 185, 151, 175; 196, 109; J. pr. Ch. [2] 30, 399).

Dimethylallylcarbinol CH<sub>2</sub>=CH.CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH, Sdep. 119,5°. Diaethylallylcarbinol, Sdep. 156°. Methylpropylallylcarbinol, Sdep. 159–160°.

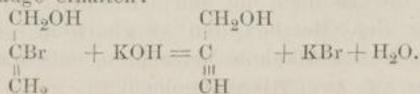
### Ungesättigte Alkohole C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>-3.OH.

Hierher gehören:

Alkohole, die ein dreifach gebundenes Kohlenstoffatompaar, und Alkohole, die zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatompaare enthalten. Der einzige bekannte Alkohol der *Acetylenreihe* ist der Propargylalkohol, während verschiedene von *Diolefinen* sich ableitende Alkohole sowohl synthetisch dargestellt, als in aetherischen Oelen aufgefunden worden sind.

#### 2. Acetylenalkohole.

**Propargylalkohol** [*Propinol-3*] C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O=CH:C.CH<sub>2</sub>OH. Dieser Alkohol wurde 1872 von Henry (B. 5, 569; 8, 389) aus  $\alpha$ -Bromallylkohol (s. o.) mit Kalilauge erhalten:



Der Propargylalkohol ist eine bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0,9715 bei 20°. Wie das Acetylen, hat er die Eigenschaft, eine explosive Ag-Verbindung zu liefern, woran der Name erinnern soll.  $(C_3H_2.OH)_2Cu$  ist ein gelber,  $C_3H_2(OH)Ag$  ein weisser Niederschlag.

Propargylalkohol	$CH \equiv C.CH_2OH$ ,	Sdep. 114—115°.
Propargylchlorid	$CH \equiv C.CH_2Cl$ ,	" 65°.
Propargylbromid	$CH \equiv C.CH_2Br$ ,	" 88—90°.
Propargyljodid	$CH \equiv C.CH_2J$ ,	" 115°.

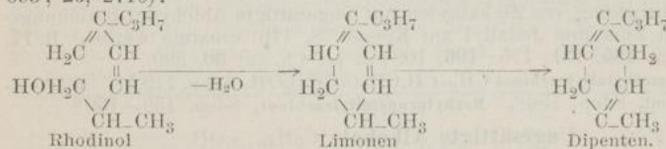
### 3. Diolefinalkohole.

Synthetisch sind derartige Alkohole, die zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatompaaire enthalten, durch Einwirkung von Zink und Allyljodid auf Ameisensäureester und Essigsäureester (A. 197, 70) bereitet worden.

Theoretisch von grossem Interesse sind Diolefinalkohole, welche sich in Terpene umwandeln lassen. Genauer untersucht sind zwei hierher gehörige Verbindungen:

1. **Geraniol**  $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2CH.CH_2.CH:CH.C(CH_3):CH.CH_2OH$ , Sdep. 120—122,5° (17 mm) aus indischem Geraniumöl, dem Oel von *Anthropogon Schoenanthus L.*, durch Destillation unter verm. Druck ist ein farbloses, angenehm riechendes Oel, welches durch Oxydation in einen ihm entsprechenden Aldehyd das *Geranial* (S. 205) oder *Citral* verwandelt wird (B. 24, 682; 26, 2710).

2. **Rhodinol**  $C_{10}H_{18}O = CH_2:C(C_3H_7).CH:CH.CH(CH_3).CH_2OH$  wurde aus deutschem und türkischem Rosenöl nach Abscheidung des „*Stearoptens*“ durch Destillation unter vermindertem Druck erhalten. Durch Condensation mittelst Phosphorsäureanhydrid geht das Rhodinol in Limonen über, das sich in Dipenten umlagert (B. 23, 3554; B. 24, R. 958; 26, R. 695; 26, 2710):

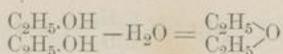


Optisch active Alkohole  $C_{10}H_{18}O$ , die dem Geraniol und Rhodinol nahe stehen, sind *Coriandrol* aus Corianderöl, *Linalool* aus Linaloolöl (aus *Bursera Delpechiana*) u. a. m. (B. 26, 2711).

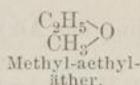
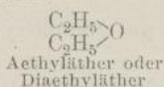
## Abkömmlinge der Alkohole.

### 1. Einfache und gemischte Aether.

Unter Aethern versteht man die *Oxyde der Alkoholradicale*. Vergleicht man die Alkohole mit den basischen Oxyhydraten, so sind die Aether den Metalloxyden vergleichbar. Man kann sie auch als Anhydride der Alkohole betrachten, entstanden durch Austritt von Wasser aus zwei Alkoholmoleculen:



Aether mit zwei gleichen Alkoholradicalen heißen einfache Aether, Aether mit zwei verschiedenen Alkoholradicalen gemischte Aether:



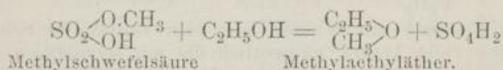
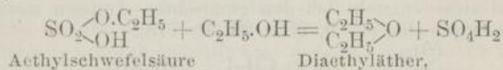
Die Metamerie der Aether untereinander beruht auf der Homologie der Alkoholradicale, welche der Sauerstoff zusammenhält (S. 31).

Von diesen Aethern muss man die sog. zusammengesetzten Aether oder die Ester unterscheiden (v. S. 141), welche ein Alkoholradical und ein Säureradical enthalten, wie

$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \backslash \text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \text{O} / \end{array}$  Essigsäure-aethylester und  $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \backslash \text{O} \\ \text{NO}_2 / \end{array}$  Salpetersäureäthylester. Dieselben besitzen ganz andere Eigenschaften als die Alkoholäther und werden für die Folge stets als Ester bezeichnet werden.

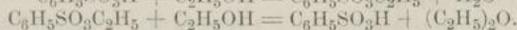
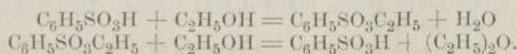
Von den Bildungsweisen der Aether seien folgende hervorgehoben:

1) Die wichtigste Bildungsweise ist ihre Entstehung bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohole. Dabei entstehen zunächst Alkylschwefelsäuren, die sich beim Erhitzen mit Alkoholen unter Aetherbildung umsetzen, wodurch man es in der Hand hat, einfache und gemischte Aether zu bereiten (Williamson, Chancel):

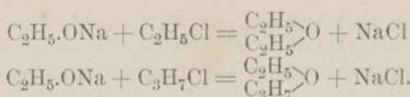


Lässt man das Gemenge zweier Alkohole auf Schwefelsäure einwirken, so erhält man gleichzeitig drei Aether, zwei einfache und einen gemischten.

Ganz in derselben Weise wirken auch andere, mehrbasische Säuren, wie Phosphorsäure, Arsensäure, Borsäure, ferner Salzsäure bei 170° und Sulfosäuren, z. B. Benzolsulfosäure bei 145° (F. Krafft B. 26, 2829). Hierbei entsteht und zerfällt Benzolsulfosäureaethylester nach den Gleichungen:

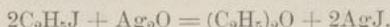


2) Einwirkung der Alkylhaloide auf die Natriumalkoholate in alkoh. Lösung, wobei auch gemischte Aether gebildet werden:



Ueber die Geschwindigkeit des Verlaufs dieser Reactionen s. B. 22, R. 381, 637.

3) Einwirkung der Alkylhaloide auf Metalloxyde, namentlich auf Silberoxyd:



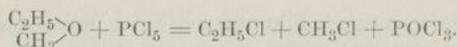
Aus diesen Bildungsweisen folgt die Constitution der Aether-Eigenschaften. Die Aether sind neutrale, flüchtige, in Wasser nahezu unlösliche Körper. Die niedrigsten Glieder sind Gase, die nächst höheren Flüssigkeiten, die höchsten, wie Cetyläther, fest. Die Siedepunkte der Aether liegen stets beträchtlich niedriger als die der entsprechenden Alkohole (A. 243, 1).

Umwandlungen. In chemischer Beziehung sind die Aether sehr indifferent, da aller Wasserstoff an Kohlenstoff gebunden ist.

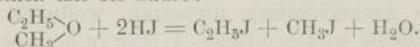
1. Bei der Oxydation geben sie dieselben Producte, wie die entsprechenden Alkohole.

2. Mit conc. Schwefelsäure erhitzt bilden sie Aetherschwefelsäuren.

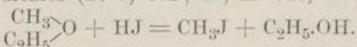
3. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid zerfallen sie in Alkylchloride:



4. Aehnlich verhalten sie sich beim Erhitzen mit den Haloïdwasserstoffsäuren, namentlich mit HJ-Säure:



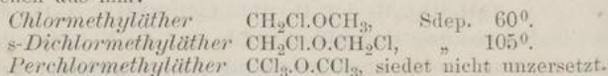
Bei der Einwirkung von HJ in der Kälte zerfallen sie in Alkohol und Jodid, und zwar entsteht bei den gemischten Aethern stets das Jodid des niedrigeren Radicales (B. 9, 852; 26, R. 718).



5. Beim Erhitzen mit Wasser oder sehr verdünnter Schwefelsäure auf 150° werden viele Aether, namentlich die mit secundären und tertiären Alkylen, wie auch mit ungesättigten Alkylen (Allyl), in Alkohole gespalten (B. 10, 1903).

#### A. Aether der gesättigten oder Paraffinalkohole.

**Methyläther**  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  wird durch Erhitzen von Methylalkohol mit Schwefelsäure gewonnen (B. 7, 699) und bildet ein ätherisch riechendes Gas, das sich gegen  $-23^\circ$  zu einer Flüssigkeit verdichtet. Wasser löst 37 Vol., Schwefelsäure gegen 600 Vol. des Gases. Durch Einwirkung von Chlor entstehen aus ihm:



Der Chlormethyläther entsteht auch aus Formaldehyd, Methylalkohol und Salzsäure (B. 26, R. 933) und ebenso erhält man:

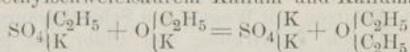
*Brommethyläther* Sdep. 87°, spec. Gew. 1,531 (12,5%).  
*Jodmethyläther* „ 124°, „ „ 2,025 (15,9%).

**Aethyläther** oder „Aether“  $(C_2H_5)_2O$  ist weitaus der wichtigste und auch am längsten bekannte Vertreter dieser Körperklasse.

**Geschichte.** Schon im 16. Jahrhundert kannte man den Aethyläther und seine Bildungsweise aus Alkohol und Schwefelsäure. Bis zu Anfang dieses Jahrhunderts sah man in ihm einen schwefelhaltigen Körper und nannte ihn deshalb zur Unterscheidung von anderen *ätherartigen* Verbindungen *Schwefeläther*. Den Aetherbildungsprocess, bei dem eine sehr kleine Menge Schwefelsäure eine grosse Menge Alkohol in Aether umzuwandeln vermag, zählte man zu den sog. *katalytischen* Reactionen und die Aufklärung desselben bezeichnet einen der folgereichsten Fortschritte in der organischen Chemie.

Schon 1842 hatte Gerhardt im Gegensatz zu Liebig aus theoretischen Gründen gefolgert, dass im Aethermolecül nicht gleichviel Kohlenstoffatome, sondern doppelt so viele als im Alkoholmolecül vorhanden sein müssten, ohne seiner Ansicht allgemeine Anerkennung verschaffen zu können. Erst Williamson gelang es 1850 die Gerhardt'sche Auffassung durch eine neue Synthese des *Aethers* und der Aether überhaupt zu beweisen, nämlich durch Umsetzung von Natriumäthylat und Jodaethyl (s. Bildungsweise 2 S. 137). Den Aetherbildungsprocess aus Alkohol und Schwefelsäure erklärte Williamson nunmehr durch andauernde Zersetzung und Neubildung von Aethylschwefelsäure, vermittelt durch den mit ihr bei 140° in Berührung gebrachten Alkohol (A. 77, 37; 81, 73).

Chancel, dem Williamson mit der Veröffentlichung zuvorkam, hatte, unabhängig von Williamson, den Aether durch Erhitzen eines Gemisches von aethylschwefelsaurem Kalium und Kaliumäthylat bereitet:



Den Einwand, dass der Aether seines niedrigen Siedepunkts halber nicht die doppelte Anzahl Kohlenstoffatome im Molecül enthalten könnte, beiseitigte Chancel durch den Hinweis auf den Siedepunkt des Essigsäureäthylesters. (Compt. rend. par Laurent et Gerhardt (1850) 6, 369).

Aethylalkohol . . .	$C_2H_5OH$	Sdep.	78°.
Aether . . . . .	$(C_2H_5)_2O$	„	35°.
Essigsäure . . . . .	$CH_3CO_2H$	„	118°.
Essigsäureäthylester	$CH_3CO_2C_2H_5$	„	77°.

Damit war gezeigt, dass Aethylalkohol und Aether Substanzen sind, die dem Typus Wasser (S. 23) zugehören, d. h. die aufgefasst werden können als Wasser, in dem ein beziehungsweise zwei Wasserstoffatome durch

Aethyl ersetzt sind:  $H \begin{matrix} | \\ O \end{matrix} - C_2H_5 \begin{matrix} | \\ O \end{matrix} - C_2H_5 \begin{matrix} | \\ O \end{matrix}$ .

**Darstellung.** Der Aethyläther wird 1) aus Aethylalkohol mit Schwefelsäure bei 140° in einem continuirlichen Verfahren dargestellt. 2) Aus Benzolsulfosäure und Alkohol bei 135–145° (B. 26, 2829).

Das zweite Verfahren besitzt den Vorzug, dass der Aethyläther nicht mit  $SO_2$  verunreinigt ist, von dem man den nach dem ersten Verfahren

dargestellten rohen Aether durch Waschen mit Sodalösung befreien muss. Um den Aether wasserfrei zu erhalten, destillirt man ihn über Aetzkalk und trocknet schliesslich mit Natriumdraht (s. Acetessigester) bis keine Wasserstoffentwicklung mehr stattfindet.

Prüfung auf Wasser und Alkohol. Ein Wassergehalt des Aethers kann durch Schütteln mit dem gleichen Volum  $\text{CS}_2$  erkannt werden, indem alsdann eine Trübung auftritt. Auf Alkohol prüft man ihn durch Schütteln mit etwas Anilinviolett, wobei alkoholfreier Aether sich nicht färbt.

Eigenschaften. Der Aethyläther ist eine bewegliche Flüssigkeit, von charakteristischem Geruch, mit dem spec. Gew. 0,736 bei  $0^\circ$ . Wasserfreier Aether gefriert nicht bis  $-80^\circ$ . Er siedet bei  $35^\circ$  und verdampft sehr rasch schon bei mittlerer Temperatur. Löst sich in 10 Th. Wasser und mischt sich mit Alkohol. Fast alle in Wasser unlöslichen Kohlenstoffverbindungen, wie die Kohlenwasserstoffe, Fette und Harze sind in ihm löslich. Er ist sehr leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Mit Luft bilden sein Dämpfe ein explosives Gemenge. Seine Dämpfe bewirken beim Einathmen Bewusstlosigkeit, er wird daher zum Hervorrufen der Narkose bei chirurgischen Operationen verwendet (Simpson, 1848). Ein Gemenge von 3 Th. Alkohol mit 1 Th. Aether bildet die sog. *Hoffmann'schen Tropfen*: *Spiritus aethereus*.

Mit Brom bildet der Aether eigenthümliche, krystallinische Additionsproducte, die dem sog. Bromhydrat vergleichbar sind; ebenso mit Wasser und verschiedenen Metallsalzen.

Umwandlungen. Ueber die Einwirkung der Luft auf Aether siehe Vinylalkohol (S. 133). Ozon verwandelt den Aether in ein explosives Hyperoxyd. Beim Erhitzen mit Wasser und Schwefelsäure auf  $180^\circ$  bildet er Aethylalkohol. Durch Einwirkung von Chlor auf gekühlten Aether entstehen:

Monochloräther	$\text{CH}_3\text{CHClO.C}_2\text{H}_5$	Sdep. $98^\circ$
1,2-Dichloräther	$\text{CH}_2\text{Cl.CHClO.C}_2\text{H}_5$	" $145^\circ$
Perchloräther	$(\text{C}_2\text{Cl}_5)_2\text{O}$	Schmp. $68^\circ$ , zerfällt

bei der Destillation in  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  und Trichloressigsäurechlorid  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O.Cl}$ .  
2-, Cl-, Br-, J-Aethyläther sind die Aether der Glycol-Cl-, Br-, J-hydrine.

s-Dichloräther  $\text{CH}_3\text{CHClO.CHClCH}_3$ , Sdep.  $116^\circ$ , entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd.

Die folgende Zusammenstellung enthält Schmelz- und Siedepunkte einiger bekannteren einfachen und gemischten Aether:

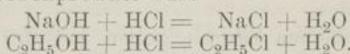
<i>Aethylmethyläther</i>	Sdep. $11^\circ$ ;	<i>n-Propylmethyläther</i>	Sdep. $50^\circ$ ;
<i>n-Propyläther</i>	Sdep. $86^\circ$ ;	<i>Isopropyläther</i>	Sdep. $60-62^\circ$ ;
<i>Isoamyläther</i>	Sdep. $176^\circ$ ;	<i>Cetyläther</i> ( $\text{C}_{15}\text{H}_{33}$ ) <sub>2</sub> O,	Schmp. $55^\circ$ , Sdep. $300^\circ$ .

**B. Aether ungesättigter Alkohole.** Bei den ungesättigten Alkoholen (S. 133) wurde auseinandergesetzt, dass diejenigen Alkohole, bei denen das Hydroxyl an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom steht, sich leicht in Aldehyde beziehungsweise Ketone umwandeln und nur in Form von Verbindungen, vor allem der *Aether* bekannt geworden sind, so:

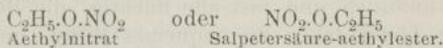
1. Vinyläther  $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{O}$ , Sdep.  $39^\circ$ , entsteht aus Vinylsulfid (S. 149) und  $\text{Ag}_2\text{O}$ . 2. Perchlorvinyläther, Chloroxäthose  $(\text{CCl}_2=\text{CCl})_2\text{O}$  entsteht aus Perchloraethyläther (s. o.) und  $\text{K}_2\text{S}$ . 3. Vinyläthyläther, Sdep.  $35,5^\circ$ , wird aus Jodaethyläther mit Natriumaethylat erhalten. 4. Isopropenyläthyläther  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)=\text{CH}_2$ , Sdep.  $62-63^\circ$ , aus Propylenbromid und alkoholischem Kali. Auch vom Allyl- und Propargylalkohol sind die Aether bekannt: Allyläther  $(\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2)_2\text{O}$ , Sdep.  $85^\circ$ ; Propargyläthyläther  $\text{CH}\equiv\text{C}.\text{CH}_2.\text{O}.\text{CH}_2\text{CH}_3$ , Sdep.  $80^\circ$ , s. Propiolsäureaethylester.

## 2. Ester der Mineralsäuren.

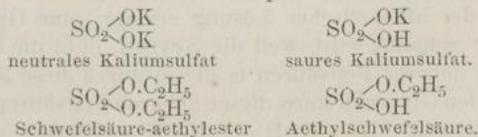
Die zusammengesetzten Aether oder Ester (S. 137) entsprechen den Salzen, wenn man die Alkohole mit den Metallhydroxyden vergleicht. Wie Salze (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 59, 294) durch Vereinigung der Metallhydroxyde mit den Säuren entstehen, so die Ester durch Vereinigung der Alkohole mit den Säuren. Bei beiden Reactionen tritt Wasser als Nebenproduct auf:



Den Haloïdsalzen entsprechen die Halogenwasserstoffsäureester, die als Halogen-Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe früher (S. 94) abgehandelt wurden. Den Sauerstoffsalzen entsprechen die Ester der anderen Säuren, die man daher als Derivate der Alkohole auffassen kann, in denen der *Alkoholwasserstoff* durch Säureradicale ersetzt oder als Derivate der Säuren, deren durch Metalle vertretbarer Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist. Unter die letztere Definition der Ester fallen auch die Ester der Halogenwasserstoffsäuren. Die verschiedene Auffassung der Ester als Abkömmlinge der Säuren einer- und als Abkömmlinge der Alkohole andererseits kommt auch in der verschiedenen Benennungsweise der Ester zum Ausdruck:



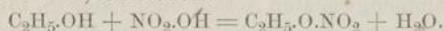
In den mehrbasischen Säuren können alle Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt werden, dann entstehen die neutralen Ester. Sind nicht alle Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt, so entstehen saure Ester, die noch den Charakter von Säuren haben, also Salze bilden und daher Estersäuren genannt werden und den sauren Salzen entsprechen:



Zweibasische Säuren bilden zwei Reihen von Salzen und von Estern; dreibasische Säuren bilden drei Reihen von Salzen und von Estern.

Von den mehrbasischen Alkoholen leiten sich ausser den neutralen basische Ester ab, die den basischen Salzen (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 295) entsprechen, bei denen sich also nicht alle alkoholischen Hydroxylgruppen an der Esterbildung betheiligt haben.

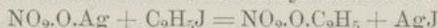
**Bildungsweisen der Ester.** 1) Die Ester können durch directe Vereinigung von Alkoholen und Säuren, wobei zugleich Wasser gebildet wird, entstehen:



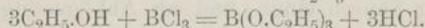
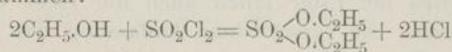
Die Umsetzung findet jedoch nur allmählich, mit der Zeit fortschreitend statt; sie wird durch Erwärmen beschleunigt, ist aber nie vollständig. Neben dem Ester finden sich stets Alkohol und freie Säure, die nicht weiter aufeinander reagiren. Wenn man aber dem Reactionsgemenge den Ester entzieht (so durch Destillation), so kann eine fast vollständige Reaction erzielt werden.

Die mehrbasischen Säuren geben bei der Einwirkung auf Alkohole meist nur die primären Ester: die Ester- oder Aethersäuren.

Zwei weitere allgemeine Bildungsweisen der Ester zeigen, wie berechtigt es ist, sie entweder als Abkömmlinge von Alkoholen oder als solche von Säuren aufzufassen: Man lässt entweder 2) auf die Alkali- oder Silbersalze der Säuren Alkylhaloide einwirken:

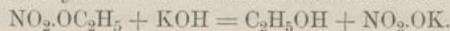


oder 3) bringt die Alkohole oder die Metallalkoholate mit Säurechloriden zusammen:



**Eigenschaften.** Die neutralen Ester sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich und fast alle flüchtig, die Bestimmung ihrer Dampfdichte bietet daher ein bequemes Mittel, um die Moleculargrösse und somit auch die Basicität der Säuren festzustellen. Die Aethersäuren sind nicht flüchtig, in Wasser löslich und bilden mit den Basen Salze.

Durch Erhitzen mit Wasser zerfallen alle Ester, besonders leicht die Aethersäuren, in Alkohole und Säuren. Noch leichter werden die Ester durch Erwärmen mit Kali- oder Natronhydrat in wässriger oder alkoholischer Lösung zerlegt, eine Operation, die Verseifung genannt wird, weil die Seifen, d. h. die Kalium- und Natriumsalze höherer Fettsäuren (s. diese) durch diese Reaction aus den Fetten, den Glycerinestern dieser höheren Fettsäuren entstehen:



## A. Ester der Salpetersäure.

Man stellt dieselben aus Alkoholen und Salpetersäure dar, wobei man die salpetrige Säure, die immer in Folge von Oxydations-Nebenreactionen auftritt, durch Zusatz von Harnstoff zerstört:



Die salpetrige Säure leitet nämlich, wenn sie in grösseren Mengen auftritt, eine Zersetzung der Salpetersäureester ein, die alsdann mit explosionsartiger Heftigkeit verläuft.

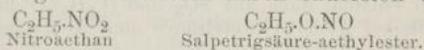
**Salpetersäure-methylester**, *Methylnitrat*  $\text{CH}_3\text{O}.\text{NO}_2$ , siedet bei  $66^\circ$ ; spec. Gew. 1,182 bei  $20^\circ$ . Beim Erhitzen auf  $150^\circ$  oder durch Schlag explodirt Methylnitrat sehr heftig.

**Salpetersäure-äthylester**, *Äthylnitrat*  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{NO}_2$ , Sdep.  $86^\circ$ , bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 1,112 bei  $15^\circ$ . Er ist in Wasser fast unlöslich und brennt mit weissem Licht; bei plötzlichem starkem Erhitzen kann Explosion eintreten. Beim Erwärmen mit Ammoniak erhält man das salpetersaure Salz des Äthylamins. Mit Zinn und Salzsäure entsteht Hydroxylamin.

Der Propylester  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}.\text{NO}_2$  (B. 14, 421) siedet bei  $110^\circ$ , der Isopropylester bei  $101-102^\circ$ , der Isobutylester bei  $123^\circ$ .

## B. Ester der salpetrigen Säure.

Die Ester der salpetrigen Säure sind mit den Nitroparaffinen (S. 155) isomer. In beiden findet sich die Gruppe  $\text{NO}_2$ ; aber während in den Nitrokörpern der Stickstoff an Kohlenstoff gebunden ist, wird die Bindung in den Estern durch Sauerstoff vermittelt:



Entsprechend ihrer verschiedenen Structur zerfallen die Salpetrigsäureester durch Einwirkung der Alkalien in Alkohole und salpetrige Säure, während die Nitrokörper keine Zersetzung erleiden. Durch nascenten Wasserstoff (Zinn und Salzsäure) werden nur letztere in Amine verwandelt, während die Ester verseift werden.

Die Ester der salpetrigen Säure entstehen 1) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Alkohole; 2) neben den weit höher siedenden Nitroparaffinen bei der Einwirkung der Jodalkyle auf Silbernitrit (B. 25, R. 571).

**Salpetrigsäure-methylester**, *Methylnitrit*  $\text{CH}_3\text{O}.\text{NO}$ , siedet bei  $-12^\circ$ .  
**Salpetrigsäure-äthylester**, *Äthylnitrit*  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{NO}$ , ist eine bewegliche, gelbliche Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0,947 bei  $15^\circ$ , die bei  $+16^\circ$  siedet. Er ist in Wasser unlöslich und riecht apfelartig. Man stellt ihn dar durch Einwirkung von Schwefelsäure und Kaliumnitrit auf Alkohol (A. 253, 251 Ann.). Er ist der wirksame Bestandtheil des officinellen *Spiritus Aetheris nitrosi*.

Beim Stehen mit Wasser zersetzt sich Äthylnitrit allmählich in Entwickelung von Stickoxyd; unter Umständen kann Explosion eintreten. Durch Schwefelwasserstoff wird er in Alkohol und Ammoniak zersetzt.

Normales Butylnitrit  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}.\text{NO}$ , siedet bei  $75^\circ$ , das secundäre bei  $68^\circ$ , das tertiäre bei  $77^\circ$ .

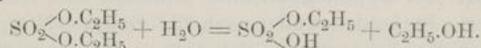
Salpetrigsäure-isoamylester  $C_5H_{11}O.NO$ , durch Destillation von Gährungsamylalkohol mit Salpetersäure erhalten, ist eine gelbliche Flüssigkeit, die bei  $96^{\circ}$  siedet; spec. Gew. 0,902. Beim Erhitzen der Dämpfe auf  $250^{\circ}$  findet Verpuffung statt. Durch nasgirenden Wasserstoff wird er in Amylalkohol und Ammoniak zerlegt. Beim Erhitzen mit Methylalkohol wird er in Methylnitrit und Amylalkohol umgesetzt, mit Aethylalkohol entsteht ebenso Aethylnitrit (B. 20, 656).

Das Amylnitrit „*Amylium nitrosum*“ findet in der Medicin und zur Herstellung von Nitroso- und Diazoverbindungen Verwendung.

*Anhang:* Diazoethoxan  $C_2H_5O.N=N.OC_2H_5$  entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl auf Nitrosylsilber  $NOAg$  und ist vielleicht der Ester der untersalpetrigen Säure (B. 11, 1630).

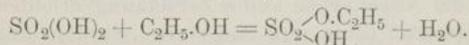
### C. Ester der Schwefelsäure.

1) Die **neutralen Ester** entstehen durch Einwirkung der Alkyljodide auf schwefelsaures Silber  $SO_4Ag_2$ ; ferner werden sie in geringerer Menge beim Erhitzen der Aetherschwefelsäuren oder der Alkohole mit Schwefelsäure gebildet, und können dem Reactionsproduct mittelst Chloroform entzogen werden. Sie bilden schwere, in Aether lösliche, pfeffermünz-ähnlich riechende Flüssigkeiten, die fast unzersetzt sieden. Im Wasser sinken sie unter und zersetzen sich allmählich in Aetherschwefelsäure und Alkohol:



**Dimethylester**  $SO_2(O.CH_3)_2$ , Sdep.  $188^{\circ}$ . **Diaethylester**  $SO_2(O.C_2H_5)_2$ , Sdep.  $208^{\circ}$ ; er entsteht auch aus  $SO_3$  und  $(C_2H_5)_2O$  und bildet beim Erhitzen mit Alkohol Aethylschwefelsäure und Aethylaether (B. 13, 1699; 15, 947).

2) Die **Aetherschwefelsäuren** entstehen 1) beim Mischen der Alkohole mit conc. Schwefelsäure:



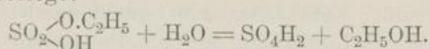
Die Reaction findet unter Erwärmung statt, ist jedoch keine vollständige (S. 142). Durch Baryumcarbonat wird die überschüssige Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt, während die leicht löslichen Baryumsalze der Aetherschwefelsäuren aus dem Filtrat beim Eindampfen auskrystallisiren. Oder man stellt mittelst Bleicarbonat die Bleisalze dar. Die freien Säuren erhält man aus den Baryumsalzen durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure, aus den Bleisalzen mit Schwefelwasserstoff.

Auch secundäre Alkohole vermögen bei vorsichtigem Mischen der abgekühlten Componenten Aetherschwefelsäuren zu bilden, z. B. Aethylpropylcarbinol (B. 26, 1203).

2) Ferner entstehen die Aetherschwefelsäuren durch Vereinigung der Alkylene mit conc. Schwefelsäure (S. 88).

**Eigenschaften:** Die Aetherschwefelsäuren bilden dicke, nicht destillirbare Flüssigkeiten, die zuweilen krystallisirbar sind. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether. 1. Beim

Kochen oder Erwärmen mit Wasser werden sie in Schwefelsäure und Alkohol zerlegt:



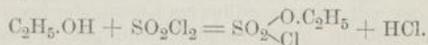
2. Beim Destilliren zerfallen sie in Schwefelsäure und Alkylene (S. 88).
3. Beim Erhitzen mit Alkoholen bilden sie die einfachen und gemischten Aether (S. 137).

Sie reagieren stark sauer und bilden Salze, die in Wasser leicht löslich sind und meist leicht krystallisiren. Beim Kochen mit Wasser werden die Salze allmählich in Sulfate und Alkohol zerlegt. Die Alkalisalze der Aetherschwefelsäuren werden vielfach zu verschiedenen Reactionen angewandt. So bilden sie mit KSH und  $\text{K}_2\text{S}$  die Mercaptane und Thioaether (S. 148), mit den Salzen der Fettsäuren die Ester derselben, mit KCN die Alkyleyanide u. s. w.

Methylschwefelsäure  $\text{SO}_4(\text{CH}_3)\text{H}$  ist ein dickes Oel.

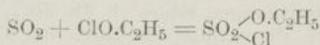
Aethylschwefelsäure  $\text{SO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}$  wird durch Mengen von Alkohol (1 Th.) mit conc. Schwefelsäure (2 Th.) dargestellt. Das Kaliumsalz  $\text{SO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{K}$  krystallisirt wasserfrei in Tafeln. Calciumsalz und Baryumsalz krystallisiren mit  $2\text{H}_2\text{O}$  (A. 218, 300).

Aetherschwefelsäurechloride auch Chlorsulfonsäureester genannt, entstehen 1. durch Einwirkung von Sulfurylchlorid (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 217) auf Alkohole:



Aethylschwefelsäurechlorid

2. Durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf ätherschwefelsäure Salze. 3. Durch Vereinigung von Olefinen und  $\text{Cl.SO}_3\text{H}$ . 4. Durch Vereinigung von  $\text{SO}_3$  und Chloralkylen. 5. Durch Einwirkung von  $\text{SO}_2$  auf Unterchlorigsäureester (B. 19, 860):

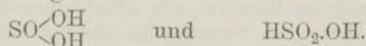


Sie bilden stechend riechende Flüssigkeiten. Durch Wasser werden sie in der Kälte nur langsam zerlegt unter Bildung von Aetherschwefelsäuren. Beim Mengen mit Alkohol entwickeln sie stürmisch Aethylchlorid unter Bildung von Aetherschwefelsäuren.

Aethylschwefelsäurechlorid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.SO}_2\text{Cl}$  siedet gegen  $152^\circ$ . Methylschwefelsäurechlorid  $\text{CH}_3\text{O.SO}_2\text{Cl}$  siedet bei  $132^\circ$ .

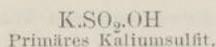
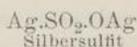
#### D. Ester der symmetrischen schwefligen Säure.

Für die empirische Formel der schwefligen Säure  $\text{SO}_3\text{H}_2$  sind zwei Structurfälle möglich:



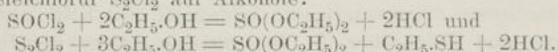
Symm. schweflige Säure. Unsymm. schweflige Säure.

Die Mineralsalze der schwefligen Säure scheinen der Formel 2 zu entsprechen, so dass in ihnen ein Metallatom an Schwefel gebunden ist:



Denn das Silbersulfid:  $\text{Ag}_2\text{SO}_3 \cdot \text{OAg}$ , gibt mit Jodaethyl den Aethylsulfosäureäthylester  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , der beim Behandeln mit Kalilauge nur eine Aethylgruppe abspaltet und Aethylsulfosäure  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$  liefert, das Oxydationsproduct des Aethylmercaptans  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ . Die *Sulfosäuren* und ihre Ester, die man als die Ester der unsymmetrischen schwefligen Säure zu betrachten hat, werden im Anschluss an die *Mercaptane* abgehandelt.

Die Ester der symmetrischen schwefligen Säure entstehen durch Einwirkung von Thionylchlorid (A. 111, 93)  $\text{SOCl}_2$  (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 204), oder Schwefelchlorür  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  auf Alkohole:



Das zugleich entstehende Mercaptan erleidet eine weitere Zersetzung. Sie bilden in Wasser unlösliche, flüchtige Flüssigkeiten, pfeffermünzähnlich riechend, und werden durch Wasser, namentlich beim Erhitzen, in Alkohole und schweflige Säure gespalten.

**Schwefigsäure-methylester, Methylsulfid**  $\text{SO}(\text{O.CH}_3)_2$ , siedet bei  $121^\circ$ .

**Aethylsulfid**  $\text{SO}(\text{O.C}_2\text{H}_5)_2$  siedet bei  $161^\circ$ ; spec. Gew. 1,106 bei  $0^\circ$ .

Mit  $\text{PCl}_5$  entsteht aus ihm das Chlorid  $\text{ClSOOC}_2\text{H}_5$ , eine bei  $122^\circ$  siedende Flüssigkeit, die durch Wasser in Alkohol,  $\text{SO}_2$  und  $\text{HCl}$  zerlegt wird; es ist isomer mit dem Aethylsulfosäurechlorid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$  (S. 153). Mischt man den Aethylester mit einer verdünnten Lösung der äquivalenten Menge  $\text{KOH}$ , so scheidet sich ein in glänzenden Schuppen krystallisierendes Kaliumsalz  $\text{KOSOOC}_2\text{H}_5$  aus, das als ein Salz der nicht beständigen aethylschwefligen Säure zu betrachten ist.

#### E. Ester der unterchlorigen Säure und der Ueberchlorsäure.

Aus der freien Säure und Alkoholen sind die stechend riechenden, explosiven Ester der unterchlorigen Säure (B. 18, 1767; 19, 857), aus dem Silbersalz und Jodalkylen die explosiven Ester der Ueberchlorsäure erhalten worden.

**Methylhypochlorit** siedet bei  $12^\circ$ , **Aethylhypochlorit** bei  $36^\circ$ . Ueber das Verhalten der Alkylhypochlorite zu  $\text{SO}_2$  s. S. 145 und gegen Cyankalium siehe *Chlorimidokohlensäureester*.

#### F. Ester der Borsäure, der Orthophosphorsäure, der symmetrischen phosphorigen Säure, der Arsensäure, der symmetrischen arsenigen Säure und der Kieselsäuren.

Man stelle die Ester der genannten Säuren durch Einwirkung von  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{AsBr}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  auf Alkohole und Natriumalkoholate dar; sie zerfallen beim Verseifen mit Alkalilauge sämtlich in Alkohole und die Alkalisalze der betreffenden anorganischen Säuren. Die meisten werden schon mit Wasser ganz oder theilweise zersetzt.

**Borsäuremethylester**  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ , Sdep.  $65^\circ$ ;  $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , Sdep.  $119^\circ$ ; brennen mit grüner Flamme.

**Phosphorsäuretriäthylester**  $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , Sdep.  $215^\circ$ .

**Symm. Phosphorigsäuretriäthylester**  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , Sdep.  $191^\circ$ .

Ueber alkylirte Abkömmlinge der unsymmetrischen phosphorigen und der unterphosphorigen Säure — die *Phospho-* und *Phosphinsäuren* — vergl. *Phosphine* und *Phosphorbasen* (S. 171).

Arsensäuretriaethylester  $\text{AsO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , Sdep.  $235^\circ$ , entsteht aus arsen-saurem Silber und Jodaethyl.

Symm. Arsenigsäuretriaethylester  $\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , Sdep.  $166^\circ$ .

Ueber die den *Phospho-* und *Phosphinsäuren* entsprechenden Abkömmlinge des Arsens vergl. die *Arsenbasen* (S. 174).

Orthokieselsäureaethylester  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , Sdep.  $165^\circ$ ;  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ , Sdep.  $120-122^\circ$ .

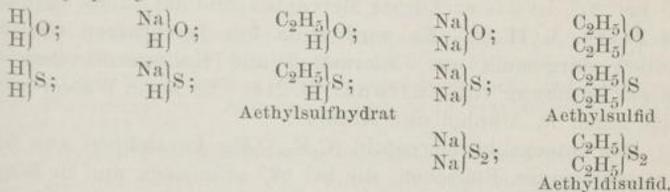
Dokieselsäureaethylester  $\text{Si}_2\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ , Sdep.  $236^\circ$ .

Metokieselsäureaethylester  $\text{SiO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  siedet gegen  $360^\circ$ .

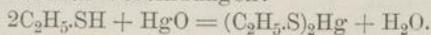
Die Kieselsäureester verbrennen mit glänzend weisser Flamme. Die Ortho- und Metokieselsäureaethylester entsprechen dem Ortho- bzw. Meta- oder gewöhnlichen Kohlensäureester:  $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  und  $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .

### 3. Schwefelverbindungen der Alkoholradicale.

Wie den Hydroxyden und Oxyden der Metalle die Sulphydrate und Sulfide, so entsprechen den Alkoholen die Thioalkohole, Mercaptane oder Alkylsulphydrate und den Aethern die Thioaether oder Alkylsulfide; den Alkalipolysulfiden entsprechen Alkylpolysulfide:



**A. Mercaptane, Thioalkohole und Alkylsulphydrate.** Während die Mercaptane im Allgemeinen den Alkoholen ähnlich sind, unterscheiden sie sich dadurch zunächst von ihnen, dass der in den Alkoholen fast nur durch Alkalimetalle ersetzbare Wasserstoff in den Mercaptanen auch durch Schwermetalle vertreten werden kann. Besonders leicht setzen sich die Mercaptane mit Quecksilberoxyd um zu krystallinischen Verbindungen:



Daher auch ihre Bezeichnung als Mercaptane (von *Mercurium captans*). Die Metallverbindungen der Mercaptane werden Mercaptide genannt.

## Bildungsweisen der Mercaptane.

- 1) Aus Alkylhaloïden und Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung:  

$$C_2H_5Cl + KSH = C_2H_5SH + KCl.$$
- 2) Durch Destillation der aetherschweifelsauren Salze und der neutralen Ester der Schwefelsäure  $SO_2(OC_2H_5)_2$  mit Kaliumsulfhydrat (S. 145):  

$$SO_2 \begin{array}{l} \diagup O.C_2H_5 \\ \diagdown OK \end{array} + KSH = C_2H_5SH + SO_4K_2.$$
- 3) Durch Ersatz des Sauerstoffs der Alkohole durch Schwefel mittelst Phosphorsulfid:  

$$5C_2H_5.OH + P_2S_5 = 5C_2H_5.SH + P_2O_5.$$
- 4) Durch Reduction der Chloride der Sulfosäuren (S. 152):  

$$C_2H_5.SO_2Cl + 6H = C_2H_5SH + HCl + 2H_2O.$$

## Eigenschaften und Umwandlungen der Mercaptane.

Die Mercaptane sind farblose, in Wasser meist unlösliche, widrig knoblauchartig riechende Flüssigkeiten.

- 1) Durch gelinde Oxydation mit concentrirter Schwefelsäure, Sulfurylchlorid oder Jod werden die Mercaptane oder Mercaptide in Disulfide (s. diese) verwandelt.
- 2) Durch Salpetersäure werden dagegen die Mercaptane in Sulfosäuren umgewandelt, aus denen sie durch Reduction entstehen (s. o.).
- 3) Mit Aldehyden und Ketonen verbinden sich die Mercaptane zu den sog. Mercaptalen und Mercaptolen, z. B. zu  $CH_3CH(SC_2H_5)_2$ ,  $(CH_3)_2C(SC_2H_5)_2$ , die später im Anschluss an die Aldehyde und Ketone abgehandelt werden (S. 201, 214).

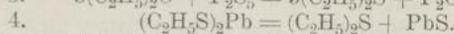
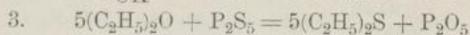
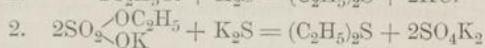
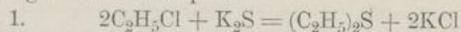
**Aethylmercaptan, Mercaptan**  $C_2H_5SH$ , Sdep.  $36^{\circ}$ , spec. Gew. 0,829 bei  $20^{\circ}$ , ist das wichtigste Mercaptan und das zuerst entdeckte (1834 Zeise, A. **11**, 1). Es wird trotz des furchtbaren Geruches technisch dargestellt aus Chloraethyl und Kaliumsulfhydrat und dient zur Bereitung von Sulfonal (S. 214). Es ist in Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether.

Das Quecksilbermercaptid  $(C_2H_5.S)_2Hg$  krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen, die bei  $86^{\circ}$  schmelzen und in Wasser nur wenig löslich sind. Mengt man Mercaptan mit einer alkoholischen Lösung von  $HgCl_2$ , so wird die Verbindung  $C_2H_5.S.HgCl$  gefällt. Die Kalium- und Natriumverbindungen erhält man am besten durch Auflösen der Metalle in mit Aether verdünntem Mercaptan oder durch Einwirkung der Alkoholate; sie krystallisiren in weissen Nadeln.

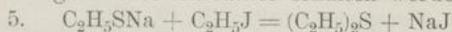
Methylmercaptan  $CH_3SH$ , Sdep.  $58^{\circ}$ ;      n-Propylmercaptan, Sdep.  $68^{\circ}$ ;  
 Isopropylmercaptan, Sdep.  $58-60^{\circ}$ ;      n-Butylmercaptan, Sdep.  $98^{\circ}$ ;  
 Allylmercaptan  $C_3H_5SH$ , Sdep.  $90^{\circ}$ .

B. Sulfide oder Thioäther erhält man, entsprechend den Mercaptanen, 1) durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Kaliumsulfid; 2) durch Destillation der ätherschwefelsauren Salze und

Kaliumsulfid; 3) aus Aethern mit  $P_2S_5$ ; 4) durch Erhitzen der Verbindungen der Mercaptane:



Ferner 5) aus Alkylhaloïden und Kalium- oder Natriummercaptiden, wobei auch gemischte Thioäther erhalten werden können:



Den Bildungsweisen 1., 2. und 5. stehen entsprechende Aetherbildungsweisen gegenüber.

Wie die Mercaptane sind auch die Sulfide farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeiten, von widrigem Geruch.

Umwandlungen. Die Sulfide sind durch ihre Additionsfähigkeit ausgezeichnet, 1) verbinden sie sich mit  $Br_2$  und 2) mit Metallchloriden, z. B.  $(C_2H_5)_2S.HgCl_2$ ,  $[(C_2H_5)_2S]_2PtCl_4$ , 3) mit Jodalkylen zu Sulfjodiden (S. 150). 4) Durch Salpetersäure werden sie zu Sulfoxyden (S. 151) und Sulfonen (S. 151) oxydirt.

Methylsulfid  $(CH_3)_2S$ , Sdep.  $37,5^0$ ; Aethylsulfid  $(C_2H_5)_2S$ , Sdep.  $91^0$ ; n-Propylsulfid  $(C_3H_7)_2S$ , Sdep.  $130-135^0$ ; n-Butylsulfid  $(C_4H_9)_2S$ , Sdep.  $182^0$ ; Isobutylsulfid  $[(CH_3)_2CH.CH_2]_2S$ , Sdep.  $173^0$ ; Cetylsulfid  $(C_{16}H_{33})_2S$ , Smp.  $57^0$ .

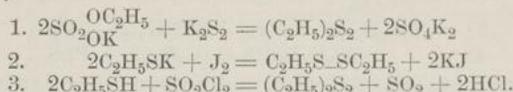
Wichtiger als die Sulfide der Grenzalkohole sind die in der Natur vorkommenden Sulfide des Vinyl- und Allylkohols, besonders das letztere.

**Vinylsulfid**  $(C_2H_3)_2S$  bildet den Hauptbestandtheil des Oels von *Allium ursinum* und ist dem Allylsulfid ganz ähnlich. Es siedet bei  $101^0$ ; spec. Gew. 0,9125. Mit 6 Atomen Brom verbindet es sich zu  $(C_2H_3Br)_2SBr_2$ . Durch Einwirkung von Silberoxyd wird es in Vinyläther (S. 141) verwandelt (A. 241, 90).

**Allylsulfid**  $(C_3H_5)_2S$  bildet den Hauptbestandtheil des Knoblauchöles, des Oeles aus den Zwiebeln von *Allium sativum*, und wird durch Destillation des Knoblauchs mit Wasser erhalten (Wertheim, 1844). Es findet sich auch in vielen *Cruciferen*. Künstlich erhält man es durch Erwärmen von Allyljodid mit Schwefelkalium in alkoholischer Lösung. Es ist ein farbloses, widerlich riechendes Oel, das in Wasser nur wenig löslich ist. Siedet bei  $140^0$ . Mit alkoholischen Lösungen von  $HgCl_2$  und  $PtCl_4$  gibt es krystallinische Niederschläge. Mit Silbernitrat bildet es die krystallinische Verbindung  $(C_3H_5)_2S.2NO_3Ag$ .

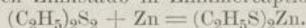
Durch Erhitzen der Quecksilberverbindung (s. o.) mit Rhodankalium wird das Allylsulfid in Allylsenfölsulfid verwandelt. In analoger Weise entsteht aus Vinylsulfid Vinylsenfölsulfid.

C. **Alkyldisulfide** entstehen 1) in analoger Weise wie die Alkylmonosulfide durch Destillation der ätherschwefelsauren Salze oder Halogenalkyle mit Kaliumdisulfid. 2) Durch Einwirkung von Jod oder conc. Schwefelsäure auf Mercaptide. 3) Durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Mercaptane:



Gemischte Alkyldisulfide werden durch Einwirkung von Brom auf ein Gemenge zweier Mercaptane erhalten (B. 19, 3132).

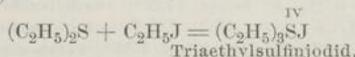
Durch nascirenden Wasserstoff werden die Alkyldisulfide zu Mercaptanen reducirt, durch Zinkstaub in Zinkmercaptide verwandelt:



Mit Kaliumdisulfid erhitzt, entstehen Mercaptide (B. 19, 3129, vgl. auch *Phenyldisulfid*) mit verdünnter Salpetersäure Thiosulfonsäureester (S. 153).

**Methyldisulfid**  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ , Sdep. 112°. **Aethyldisulfid**  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ , Sdep. 151°, sind knoblauchartig riechende Oele.

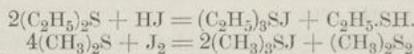
D. **Sulfverbindungen**. 1) Die Alkylsulfide oder Thioaether vereinigen sich schon bei mittlerer Temperatur, schneller beim Erhitzen, mit den Jodiden, den Bromiden und Chloriden der Alkoholradicale zu krystallinischen Verbindungen:



welche den Halogenverbindungen der stark basischen Radicale ganz analog sind. Bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd wird in ihnen das Halogenatom durch Hydroxyl ersetzt und es entstehen Hydroxyde, die sich dem Kalihydrat ähnlich verhalten:



2) Die Sulfhaloide entstehen auch durch Erhitzen der Schwefeläther mit den Halogenwasserstoffen und 3) der Alkylsulfide mit Jod (B. 25, R. 641):



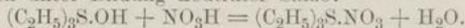
4) Aehnlich wirken auch Säurechloride. 5) Aus Metallsulfiden mit Jodmethyl:



Bei der Einwirkung der Alkyljodide auf die Sulfide höherer Alkyle werden die letzteren durch die niederen Alkyle verdrängt (B. 8, 825).

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\cdot\text{CH}_3\text{J}$  und  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{.J}$  sind nicht isomer, wodurch eine Verschiedenheit der 4 Valenzen des Schwefels erwiesen wäre, sondern identisch (B. 22, R. 648).

Die Hydroxyde der Sulfine bilden krystallinische, in Wasser leicht lösliche und an der Luft zerfliessliche Körper, von stark basischer Reaction. Gleich den Alkalien fallen sie aus Metallsalzen Metallhydroxyde, scheiden aus den Ammoniumsalzen Ammoniak aus, absorbiren  $\text{CO}_2$  und sättigen die Säuren unter Bildung neutraler Salze:

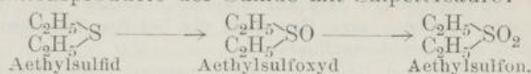


Wir finden somit beim Schwefel (wie auch beim Selen und Tellur) ähnliche Verhältnisse wie bei den Elementen der Stickstoffgruppe. Wie Stickstoff und Phosphor durch Vereinigung mit 4 Atomen Wasserstoff (wie auch mit Alkoholradicalen) die Gruppen Ammonium  $\text{NH}_4$  und Phosphonium  $\text{PH}_4$  bilden, die den Alkalimetallen ganz ähnliche Verbindungen geben —, ebenso bildet der Schwefel und seine Analogen mit drei einwerthigen Alkylen die Sulfonium- oder Sulfinverbindungen. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen auch andere Metalloide und die wenig positiven Metalle, wie Blei und Zinn; durch Anlagerung von Wasserstoff oder Alkylen erlangen sie einen stark basischen metallischen Charakter (siehe die metallorganischen Verbindungen).

Trimethylsulfjodür  $(\text{CH}_3)_3\text{SJ}$  ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich und krystallisirt aus letzterem in weissen Nadeln. Bei  $215^\circ$  zerfällt es glatt in Methylsulfid und Jodmethyl. Aus der Lösung des Chlorids wird durch Platinchlorid, das dem Platinsalmiak sehr ähnliche Chloroplatinat  $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$ , Trimethylsulfoxyhydrat  $(\text{CH}_3)_3\text{SOH}$  bildet zerfliessliche, stark alkalisch reagirende Krystalle.

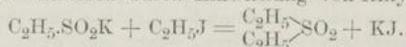
Ueber Brechungsvermögen und Gefrierpunktniedrigung von Sulfinverbindungen (B. 24, R. 906).

E. Sulfoxyde und Sulfone sind, wie erwähnt wurde (S. 149), die Oxydationsproducte der Sulfide mit Salpetersäure:



Die *Sulfoxyde*, die man mit den Ketonen vergleichen kann, werden durch nasirenden Wasserstoff wieder zu Sulfiden reducirt. Methyl- und Aethylsulfoxyd bilden dicke Oele, die sich mit Salpetersäure vereinigen:  $(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot \text{NO}_2\text{H}$ . Aus diesen Salzen werden die freien Sulfoxyde durch Baryumcarbonat abgeschieden. Methylsulfoxyd entsteht auch aus Methylsulfbromid  $(\text{CH}_3)_2\text{SBr}_2$  durch Silberoxyd.

Die *Sulfone*, die aus den Sulfoxyden mit rauchender Salpetersäure oder durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten werden, könnten auch als Ester der Alkylsulfinsäuren (S. 154) betrachtet werden, da sie aus den Salzen der letzteren durch Einwirkung von Alkyljodiden gebildet werden:



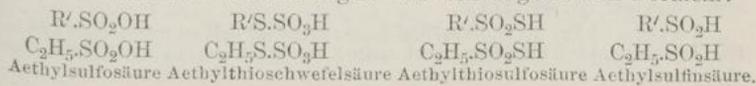
Allein sie sind keine wahren Ester, sondern durch ihre ausserordentliche Beständigkeit ausgezeichnete Verbindungen, in denen die beiden Alkoholradicale an Schwefel gebunden sind. Sie sind nicht reducirt zu Sulfiden.

Methylsulfon  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$  schmilzt bei  $109^\circ$  und siedet bei  $238^\circ$ .

Aethylsulfon  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_2$  " "  $70^\circ$  " " "  $248^\circ$ .

### Alkylsulfosäuren, Alkylthioschwefelsäuren, Alkylthiosulfosäuren und Alkylsulfinsäuren.

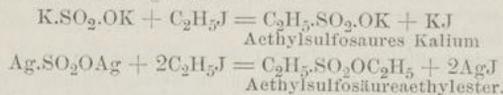
Es sind dies Verbindungen von den allgemeinen Formeln:



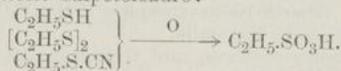
**F. Sulfo Säuren.**

Die Sulfo Säuren oder Sulfosäuren enthalten die an Kohlenstoff gebundene Sulfogruppe  $SO_2.OH$ , wie aus ihrer Bildung durch Oxydation der Mercaptane und aus ihrer Umwandlung in Mercaptane (S. 148) folgt. Sie können als Esterderivate der unsymmetrischen schwefeligen Säure  $HSO_2.OH$  betrachtet werden (S. 146).

**Bildungsweisen.** 1) Ihre Salze entstehen durch Einwirkung von Jodalkylen auf schwefeligsaurer Alkalisalze, ihre Ester durch Einwirkung von Jodalkylen auf schwefeligsaurer Silber:



2) Durch Oxydation a) der Mercaptane, b) der Alkyldisulfide, c) der Alkylthiocyanate mittelst Salpetersäure:



3) Durch Oxydation gehen die Alkylsulfinsäuren sehr leicht in Sulfosäuren über.

4) Können die Sulfo Säuren auch durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Schwefeltrioxyd  $SO_3$  auf Alkohole, Aether und verschiedene andere Körper entstehen, eine Reaction, die bei den Benzolkörpern ganz allgemein und sehr leicht stattfindet.

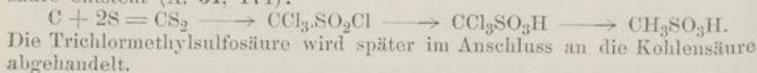
**Eigenschaften und Umwandlungen.** Die Alkylsulfosäuren bilden dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeiten, die meistens krystallisirbar sind. Beim Erhitzen erleiden sie Zersetzung. Durch Kochen mit Alkalilauge werden sie nicht verändert; nur beim Schmelzen mit festen Alkalien zerfallen sie in Sulfite und Alkohole:



Durch Einwirkung von  $PCl_5$  entstehen aus den Sulfo Säuren die Chloride, wie  $C_2H_5.SO_2Cl$ , welche durch nascirenden Wasserstoff zu Mercaptanen reducirt werden, und bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten die neutralen Ester  $C_2H_5.SO_2.C_2H_5$  bilden (S. 153).

Viele dieser Reactionen zeigen deutlich, dass in den Sulfo Säuren die Alkylgruppe an Schwefel gebunden ist, und dass daher wahrscheinlich auch in den Salzen der schwefeligen Säure das eine Metallatom sich in directer Bindung mit Schwefel befindet. Die Sulfo Säureester siedend beträchtlich höher als die Ester der symmetrischen schwefeligen Säure (S. 146). Während die letzteren durch Alkalien in Sulfite und Alkohol zerlegt werden, wird den Sulfo Säureestern nur eine, die nicht mit Schwefel unmittelbar verbundene Alkylgruppe weggenommen.

Die **Methylsulfosäure**  $CH_3SO_2H$  ist von Kolbe 1845 synthetisch aus Schwefelkohlenstoff bereitet worden, indem er denselben in das Chlorid der Trichlormethylsulfosäure  $CCl_3SO_2Cl$ , dieses in die *Trichlormethylsulfosäure* (s. d.) selbst überführte, aus der durch Reduction mit Natriumamalgam die Methylsulfosäure, wie aus Trichloressigsäure (s. d.) die Essigsäure entsteht (A. 54, 174):



Baryumsalz  $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{Ba} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Methylsulfochlorid  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ , Sdep. 160°.

Die **Aethylsulfosäure**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$  wird durch concentrirte Salpetersäure zu **Aethylschwefelsäure**  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H}$  (S. 144) oxydirt.

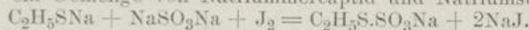
Bleisalz  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{Pb}$ , leicht löslich. Methylester  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_3$ , Sdep. 198°. Aethylsulfochlorid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ , Sdep. 177°. Aethylester  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Sdep. 213,4°.

### G. Alkylthioschwefelsäuren.

1) Man erhält die schön krystallisirenden Alkalisalze der Alkylthioschwefelsäuren durch Einwirken von primären gesättigten Alkyljodiden (B. 7, 646, 1157) oder Alkylbromiden (B. 26, 996) auf unterschwefligsaure Alkalien:



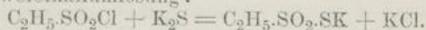
Das aethylthioschwefelsaure Natrium wird nach seinem Entdecker das **Bunte Salz** genannt. 2) Es entsteht auch bei der Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Natriummercaptid und Natriumsulfid:



Die freien Säuren sind nicht beständig. Beim Erhitzen zerfallen die Salze in Disulfide, Dikaliumsulfat und Schwefeldioxyd.

### H. Alkylthiosulfosäuren.

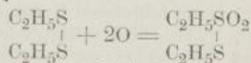
Auch diese Säuren sind nur in Form von Salzen und Estern beständig, die mit den Salzen und Estern der Alkylthioschwefelsäure isomer sind und auf folgende Weise entstehen: Durch Einwirkung der Sulfosäurechloride auf Schwefelkaliumlösung:



Die Ester der Alkylthiosulfosäuren  $\text{R}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{SR}$ , früher als Alkyldisulfoxyde  $\text{R}_2\text{S}_2\text{O}_2$  bezeichnet, entstehen 1) aus den Alkalisalzen durch Einwirkung von Alkylbromiden (B. 15, 123):

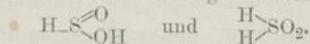


ferner 2) durch Oxydation der Mercaptane und Alkyldisulfide mit verdünnter Salpetersäure:

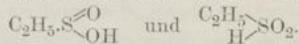


Die Alkylthiosulfosäureester sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, von widrigem Geruch (B. 19, 1241, 3131). Aethylthiosulfosäureaethyl ester  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$ , Sdep. 130–140°.

**J. Alkylsulfinsäuren.** Der empirischen Formel der hydroschwefligen Säure entsprechen die Structurmöglichkeiten:



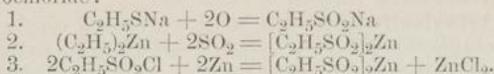
Ersetzt man ein an Schwefel stehendes Wasserstoffatom durch die Aethylgruppe, so gelangt man zu den beiden folgenden Formeln für die Aethylsulfinsäuren, zwischen denen man noch keine sichere Entscheidung treffen kann:



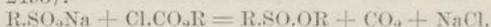
Von der ersten Formel leiten sich die sog. wahren Alkylsulfinsäureester ab, während sich auf die zweite Formel die Sulfone (S. 151) zurückführen lassen. Nach folgenden Bildungsweisen entstehen alkylsulfinsaure Salze:

1) Durch Oxydation der trockenen Natriummercaptide an der Luft. 2) Durch

Einwirkung von  $\text{SO}_2$  auf Zinkalkyle. 3) Durch Einwirkung von Zink auf die Alkylsulfchloride:



Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Alkalisalze der Sulfinsäuren entstehen die Sulfone (S. 151), während die wahren Ester der Sulfinsäuren durch Esterificiren der Säuren mit Alkohol und HCl oder durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf sulfinsäure Salze gebildet werden (B. 18, 2493):



Durch Verseifen der Sulfinsäureester mittelst Alkalien oder Wasser werden sie in Alkohol und Sulfinsäure gespalten, während die isomeren Sulfone nicht verändert werden.

Die freien Sulfinsäuren sind wenig beständige, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeiten, die durch Oxydation in Sulfonsäuren übergehen. In gleicher Weise werden die Sulfinsäureester durch Kaliumpermanganat und Essigsäure zu den Sulfonsäureestern oxydirt (B. 19, 1225), während die isomeren Sulfone unverändert bleiben.

#### 4. Selen- und Tellurverbindungen.

Dieselben gleichen den Schwefelverbindungen.

**Aethylselenmercaptan**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SeH}$  ist eine farblose, widerlich riechende, leicht flüchtige Flüssigkeit. Mit Quecksilberoxyd bildet es leicht ein Mercaptid. **Selenaethyl**  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$  ist ein gelbes schweres Oel, das bei  $108^\circ$  siedet. Es vereinigt sich direct mit den Halogenen, z. B. mit Chlor zu  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SeCl}_2$ . Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht das Oxyd  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SeO}$ , das mit Salpetersäure das Salz  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}(\text{NO}_3)_2$  bildet.

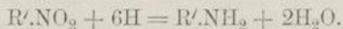
**Tellurmercaptane** sind unbekannt. **Tellurdimethyl**  $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ , Sdep.  $80-82^\circ$  und **Tellurdiäethyl**, Sdep.  $137.5^\circ$ , sind durch Destillation von alkylschwefelsaurem Baryum mit Tellurkalium als schwere gelbe Oele erhalten worden. Von ihnen leiten sich die folgenden Verbindungen ab:  $(\text{CH}_3)_2\text{TeO}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{TeCl}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Te}(\text{NO}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{TeJ}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{Te.OH}$  u. a. m.

Das **Dimethyltelluroxyd**  $(\text{CH}_3)_2\text{TeO}$  ist ein krystallinischer, zerfließlicher Körper, der seinen basischen Eigenschaften nach mit  $\text{CaO}$  oder  $\text{PbO}$  verglichen werden kann; es reagirt stark alkalisch, verdrängt Ammoniak aus Ammoniumsalzen und neutralisirt die Säuren unter Bildung von Salzen.

#### 5. Stickstoffverbindungen der Alkoholradicale.

##### A. Mononitroparaffine und -olefine, Halogenmononitroparaffine.

Unter Nitrokörpern versteht man Kohlenstoffverbindungen, in denen mit Kohlenstoff verbundener Wasserstoff durch die einwerthige Nitrogruppe  $\text{-NO}_2$  ersetzt ist. Der Kohlenstoff ist unmittelbar an Stickstoff gebunden, denn bei der Reduction gehen die Nitroderivate in Amidoverbindungen über:



In aromatischen Verbindungen kann man sehr leicht direct

am Ben  
setzen

V  
dafür, d  
selbe St

1

Nitrium

bindung

oder Is

und n-C

auf 130

2

ten der

1872 von

Alkohol

Z

petrigen

dieser E

NO.O.A

leicht is

Alkylen

B. 9, 52

3

die Ents

trit ken

und CH

$\text{CH}_2\text{O}$

4

raffinen

gewinne

$\text{CH}_3\text{O}$

1

fine. I

keiten,

setzt un

lich vie

säureest

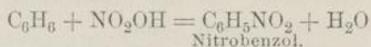
1)

nicht ze

(S. 143)

ist sehr

am Benzolrest stehende Wasserstoffatome durch Nitrogruppen ersetzen, z. B.



Vergleichende refractrometrische Untersuchungen sprechen übrigens dafür, dass die Nitrogruppe im Nitroaethan und im Nitrobenzol nicht dieselbe Structur besitzen (Z. physik. Ch. 6, 552).

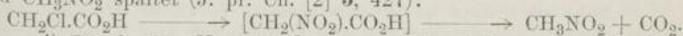
1) Die Fettkörper sind nur ausnahmsweise der unmittelbaren Nitrirung zugänglich. Besonders dann, wenn die zu nitrirende Verbindung ein tertiäres Kohlenstoffatom enthält, wie Chloroform  $\text{CHCl}_3$  oder Isovaleriansäure  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  u. a. m. Auch n-Hexan und n-Octan hat man durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf  $130-140^\circ$  nitrit (B. 26. R. 108).

2) Eine allgemeine Methode zur Bildung von Mononitroderivaten der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, der Nitroaethane, wurde 1872 von V. Meyer entdeckt, sie besteht im Erhitzen der Jodide der Alkoholradicale mit salpetrigsaurem Silber (A. 171, 1; 175, 88; 180, 111):

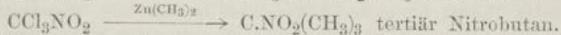
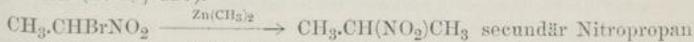


Zugleich entstehen bei dieser Reaction die isomeren Ester der salpetrigen Säure, wie  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{NO}$  (B. 15, 1547); es verhält sich daher bei dieser Reaction das Silbernitrit scheinbar wie wenn es aus  $\text{AgNO}_2$  und  $\text{NO}\cdot\text{O}\cdot\text{Ag}$  bestände. (Salpetrigsaures Kalium wirkt nicht wie  $\text{AgNO}_2$ ). Vielleicht ist die Bildung der Salpetrigsäureester durch die Entstehung von Alkylenen bedingt, die dann mit  $\text{HNO}_2$  die Ester geben (A. 180, 157, B. 9, 529).

3) Gleichzeitig mit der Entdeckung der Bildungsweise 2) lehrte Kolbe die Entstehung von Nitromethan (s. d.) aus Chloroessigsäure mit Kaliumnitrit kennen, wobei wohl zunächst Nitroessigsäure entsteht, die sich in  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  spaltet (J. pr. Ch. [2] 5, 427):



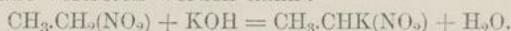
4) Durch eine *Kernsynthese*: Aus den Chlor- und Brom-Nitroparaffinen lassen sich Mononitroparaffine durch Einwirkung von Zinkalkylen gewinnen (B. 26, 129).



Eigenschaften und Umwandlungen der Nitroparaffine. Die Nitroparaffine sind farblose, angenehm riechende Flüssigkeiten, die sich in Wasser sehr wenig lösen. Sie destilliren unzersetzt und explodiren nur schwierig. Ihr Siedepunkt liegt beträchtlich viel höher als der Siedepunkt der entsprechenden Salpetrigsäureester (S. 143).

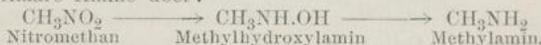
1) Durch Kali- und Natronlauge werden die Nitroparaffine nicht zersetzt, während die mit ihnen isomeren Salpetrigsäureester (S. 143) leicht in salpetrige Säure und Alkohol gespalten werden. Es ist sehr bemerkenswerth, dass die Nitroaethane sich wie Säuren ver-

halten, abweichend von den Halogensubstitutionsproducten, indem 1 Atom ihres Wasserstoffs, bei der Einwirkung von Aetzalkalien, durch Metalle vertreten werden kann:

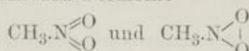


Einen solchen säurebildenden Einfluss äussert die Nitrogruppe stets auf an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff; derselbe wird durch den weiteren Eintritt von Halogenen oder Nitrogruppen erhöht, beschränkt sich aber auf den Wasserstoff, der mit demselben Kohlenstoffatom verbunden ist. So sind die Körper:  $\text{CH}_3\text{CHBr}(\text{NO}_2)$  Bromnitroaethan,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)_2$  Dinitroaethan,  $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$  Nitroform und ähnliche starke Säuren, während die Körper  $\text{CH}_3\text{CBr}_2(\text{NO}_2)$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$   $\beta$ -Dinitropropan neutral reagiren und sich mit Basen nicht verbinden. Mit wachsendem Moleculargewicht nehmen die sauren Eigenschaften ab. Aus den wässrigen Lösungen der Alkalisalze werden durch Salze der Schwermetalle Metallverbindungen gefällt, welche meist heftig explodiren. Nef gibt dem Natriumnitromethan die Formel  $\text{CH}_2=\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{ONa} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$  (A. 270, 331).

2) Durch schrittweise (V. Meyer, B. 24, 3528, 4243; 25, 1714) Reduction gehen die Nitroparaffine zunächst in Alkylhydroxylamin (S. 171), dann in primäre Amine über:

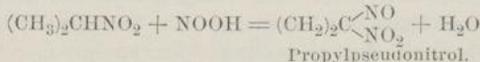
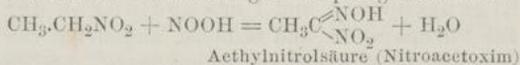


Durch die Umwandlung der Nitroparaffine in primäre Amine wird, wie oben schon hervorgehoben, bewiesen, dass in ihnen der Stickstoff der Nitrogruppe mit Kohlenstoff in Bindung steht. Man hat für Nitromethan die Wahl zwischen den Formeln:



Ueber die Auffassung der Nitroparaffine als *Isonitrosokörper* s. B. 20, 531; 21, R. 296.

3) Sehr interessant ist das verschiedene Verhalten der Nitroparaffine gegen nascirende salpetrige Säure aus Kaliumnitrit und Schwefelsäure, je nachdem die Nitrogruppe mit einem primären, secundären oder tertiären Alkoholradical verbunden ist. Eine primäre Nitroverbindung liefert bei Gegenwart überschüssiger Kalilauge unter intensiver Rothfärbung das rothe lösliche Alkalisalz einer sog. *Nitrosäure*, während eine secundäre Nitroverbindung unter Blaufärbung der Flüssigkeit in ein sog. *Pseudonitrol* übergeht. Auf eine tertiäre Nitroverbindung ist salpetrige Säure ohne Einfluss:



Da sich die Alkohole sehr leicht in Jodide und diese mit  $\text{AgNO}_2$  in die entsprechenden Mononitroparaffine verwandeln lassen, so kann man das Verhalten der Nitroparaffine gegen salpetrige Säure benutzen, um die primären, secundären und tertiären Alkohole voneinander zu unterscheiden (S. 118).

4) Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf die Alkalisalze der

primären  
fine erh  
wie die N  
Ue  
troaethan  
Du  
aethylhyd  
Pr  
Nitroaetha  
Sdep. 130  
isobutan (C  
CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>,  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH  
138°. Te  
Vo  
Chlornitro  
Sdep. 14  
nitropropa  
sämmlich  
Gruppe is  
Re  
dehiden,  
an die M  
 $\beta$ -nitroprop  
hinter das  
bromnitroa  
185° hin  
wären. I  
CCl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>  
schluss an  
In  
atome mit  
thetisch h  
Nit  
dargestell  
stark ver  
Jeder Hin  
zeigt (B  
Ar  
an die M  
Körperkl  
werden,  
die sie le  
Amidine  
CH<sub>3</sub>  
Essig  
Die Pseud

indem  
alkalien,

primären und secundären Nitroparaffine werden Chlor- und Bromnitroparaffine erhalten, bei denen das Halogen an demselben Kohlenstoffatom steht, wie die Nitrogruppe.

Ueber Einwirkung von Natriumaethylat und Alkyljodiden auf Nitroaethane s. B. 21, R. 58 u. 710.

Durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Nitroaethane entstehen Triäthylhydroxylamine (B. 22, R. 250).

*Primäre Mononitroparaffine:* Nitromethan  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , Sdep. 101<sup>0</sup>; Nitroaethan  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$ , Sdep. 113—114<sup>0</sup>;  $\alpha$ -Nitropropan  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ , Sdep. 130—131<sup>0</sup>; Nitro-normalbutan  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ , Sdep. 151<sup>0</sup>; Nitroisobutan  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{NO}_2$ , Sdep. 137—140<sup>0</sup>; Nitronormalöctan  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{NO}_2$ , Sdep. 205—212<sup>0</sup>. *Secund. Mononitroparaffine:* Isonitropropan  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{NO}_2$ , Sdep. 117—119<sup>0</sup>; Secundäres Nitrobutan  $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CHNO}_2$ , Sdep.

138<sup>0</sup>. *Tert. Mononitroparaffine:* Tert. Nitrobutan  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{NO}_2$ , Sdep. 126<sup>0</sup>.

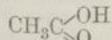
Von den Halogenitroverbindungen seien die folgenden angeführt: Chlornitromethan  $\text{CH}_2\text{Cl}(\text{NO}_2)$ , Sdep. 122<sup>0</sup>; Bromnitromethan  $\text{CH}_2\text{Br}(\text{NO}_2)$ , Sdep. 144<sup>0</sup>; Bromnitroaethan  $\text{CH}_3\text{CHBr}(\text{NO}_2)$ , Sdep. 146—147<sup>0</sup>;  $\alpha$ -Bromnitropropan  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBr}(\text{NO}_2)$ , Sdep. 160—165<sup>0</sup>. Diese Substanzen sind sämtlich Säuren. Das Wasserstoffatom der  $-\text{CHCl}(\text{NO}_2)$  oder  $-\text{CHBr}(\text{NO}_2)$ -Gruppe ist durch Alkalimetalle vertretbar.

Rein systematisch aufgefasst, gehören die Verbindungen zu den Aldehyden, sie sind nur ihrer genetischen Beziehungen wegen im Anschluss an die Mononitroparaffine abgehandelt worden. So gehört das  $\beta$ -Brom- $\beta$ -nitropropan  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}(\text{NO}_2)$  ein neutraler, bei 148—150<sup>0</sup> siedender Körper hinter das Aceton, während das Dibromnitromethan  $\text{CHBr}_2(\text{NO}_2)$ , das Dibromnitroaethan  $\text{CH}_2\text{CBr}_2(\text{NO}_2)$ , Sdep. 165<sup>0</sup> und das Dibromnitropropan, Sdep. 185<sup>0</sup> hinter die Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure zu stellen wären. In der That werden das Nitrochloroform oder Chlorpikrin  $\text{CCl}_3\text{NO}_2$  und das Nitrobromoform oder Brompikrin  $\text{CBr}_3\text{NO}_2$  im Anschluss an  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{CJ}_4$ , bei der Kohlensäure abgehandelt.

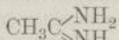
In den Chlor- und Brommononitroparaffinen kann man die Halogenatome mittelst Zinkalkylen durch Alkoholradicale ersetzen und so kernsynthetisch höhere homologe Mononitroparaffine darstellen (S. 155).

Nitropropylen  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{NO}_2$ , aus Brom- und Jodallyl mit  $\text{AgNO}_2$  dargestellt, bildet ein dickliches, bräunliches Oel, das sich selbst unter stark vermindertem Druck nicht unzersetzt destilliren lässt, aber sonst in jeder Hinsicht das charakteristische Verhalten eines primären Nitrokörpers zeigt (B. 25, 1701).

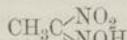
**Anhang. Nitrolsäuren und Pseudonitrole.** Im Anschluss an die Mononitroderivate der Paraffine sollen die oben erwähnten Körperklassen, die Nitrolsäuren und Pseudonitrole abgehandelt werden, obgleich die Nitrolsäuren hinter die Monocarbonsäuren, in die sie leicht übergehen, gehören, so gut wie die Imidoamide oder Amidine und die Amidoxime:



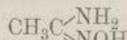
Essigsäure



Acetamidin



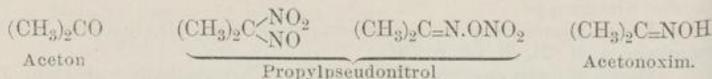
Aethylnitrolsäure



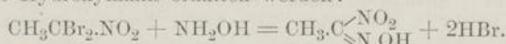
Aethenylamidoxim.

Die Pseudonitrole gehören, systematisch betrachtet, hinter die Ketone,

aus deren Oximen sie auch entstehen und als deren Salpetersäureester sie vielleicht aufzufassen sind:



**Nitrolsäuren.** 1) Wie oben bereits erwähnt, entstehen die Nitrolsäuren bei der Einwirkung von nascirender salpetriger Säure auf die primären Mononitroverbindungen. 2) Können sie aus den Dibrommononitroparaffinen mit Hydroxylamin erhalten werden:

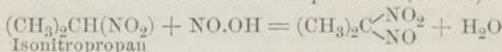


Sie sind daher als Nitrooxime aufzufassen.

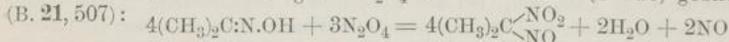
Die Nitrolsäuren sind feste krystallinische, farblose oder schwach gelblich gefärbte Körper, die in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. Sie sind starke Säuren und lösen sich in den Alkalien mit dunkelrother Farbe zu wenig beständigen Salzen. Durch Zinn und Salzsäure werden sie in Hydroxylamin und die entsprechenden Fettsäuren gespalten. Durch verdünnte Schwefelsäure zerfallen sie beim Erhitzen in Stickstoffoxyde und Fettsäuren.

Methylnitrolsäure  $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NO}_2 \\ \searrow \text{NOH} \end{array}$  Schmp. 64°. Aethylnitrolsäure  $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NO}_2 \\ \searrow \text{NOH} \end{array}$  Schmp. 81—82°. Propylnitrolsäure, Schmp. 60° unter Zersetzung.

**Pseudonitrole.** Die mit den Nitrolsäuren isomeren Pseudonitrole entstehen, wie bereits oben angeführt wurde, 1) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die secundären Nitroparaffine (S. 156):



und können daher als Nitro-nitrosoverbindungen aufgefasst werden. Leichter werden sie durch Einwirkung von  $\text{N}_2\text{O}_4$  auf Ketonoxime (S. 216) gebildet

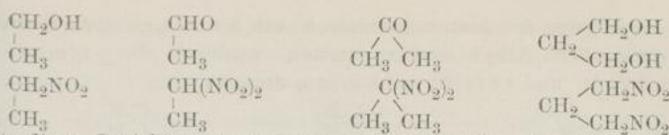


und stellen daher vielleicht die *Salpetersäureester der Acetoxime* dar:  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N.O.NO}_2$  (B. 21, 1294).

Die Pseudonitrole sind krystallinische Körper, die in festem Zustande farblos, in geschmolzenem Zustande aber oder gelöst (in Alkohol, Aether, Chloroform) eine tiefblaue Farbe zeigen. Sie reagiren neutral und sind in Wasser, Alkalien und Säuren unlöslich. Durch Chromsäure werden sie, in Eisessig gelöst, zu *Dinitrokörpern* oxydirt.

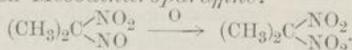
Propylpseudonitrol, *Nitro-nitrosopropan*  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NO}_2 \\ \searrow \text{NO} \end{array}$ , Schmp. 76°. Butylpseudonitrol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NO}_2 \\ \searrow \text{NO} \end{array}$ , Schmp. 58°.

**Dinitroparaffine.** Man hat drei Klassen von Dinitroparaffinen voneinander zu unterscheiden. Die beiden Nitrogruppen stehen: 1) an einem entzündigen Kohlenstoffatom: *o*<sub>2</sub>-*Dinitroparaffine* oder primäre Dinitroverbindungen; 2) an einem mittelständigen Kohlenstoffatom: *Mesodinitroparaffine* oder secundäre Dinitroverbindungen; 3) an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen. Je nach der Stellung verhalten sich diese drei Klassen zu Aldehyden, Ketonen und Glycolen, wie die Mononitroparaffine zu den Alkoholen:

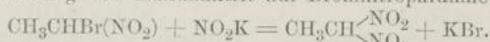


Trotz dieser Beziehungen erscheint es zweckmässig, die Dinitroparaffine nach den Pseudonitrolen abzuhandeln.

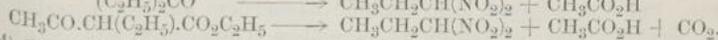
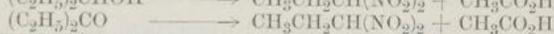
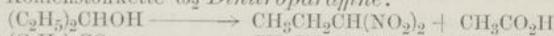
Bildungsweisen: 1) Durch Oxydation der Pseudonitrole mit Chromsäure entstehen *Mesodinitroparaffine*:



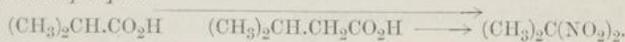
2) Durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf Bromnitroparaffine:



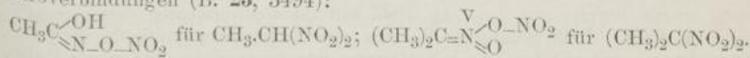
3) Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf a) secundäre Alkohole, b) Ketone, c) monoalkylirte Acetessigester entstehen unter Spaltung der Kohlenstoffkette  $\omega_2$ -Dinitroparaffine:



4) Durch Oxydation von gesättigten Monocarbonsäuren, welche ein tertiäres Kohlenstoffatom enthalten: Isobuttersäure und Isovaleriansäure liefern *Mesodinitropropan*:



Die primären Dinitroverbindungen sind Säuren. Die primären und secundären Dinitroverbindungen spalten bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Hydroxylamin ab. Aus den ersteren entstehen Monocarbonsäuren, aus den letzteren Ketone. Dieses Verhalten veranlasste die Berücksichtigung folgender Structurformeln für die beiden Klassen von Dinitroverbindungen (B. 23, 3494):



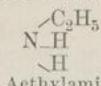
1, 1-Dinitroäthan  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)_2$  siedet bei 185—186°. 1, 1-Dinitropropan  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)_2$  siedet bei 189°. 1, 1-Dinitrohexan siedet bei 212°. 2, 2-Dinitropropan  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_3$  schmilzt bei 53° und siedet bei 185,5°. 2, 2-Dinitrobutan  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_3$  siedet bei 199°. Von Dinitroverbindungen, welche die beiden Nitrogruppen an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen enthalten, ist nur das  $\omega, \omega'$ - oder 1, 3-Dinitropropan  $\text{NO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$ , als unbeständiges Oel aus Trimethylenjodid und  $\text{AgNO}_2$  erhalten worden (B. 25, 2638).

Von den Polynitroderivaten des Methans wird *Nitroform*  $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$  im Anschluss an *Chloroform*, *Bromoform* und *Jodoform* bei der *Ameisensäure*, *Bromnitroform*  $\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{Br}$  und *Tetranitromethan*  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$  im Anschluss an *Chlor-* und *Brompikrin* bei der Kohlenensäure abgehandelt.

### B. Alkylamine und Alkylammoniumverbindungen.

Alkylamine nennt man die Verbindungen, welche sich von Ammoniak durch Vertretung des Wasserstoffs durch einwerthige Alkyle ableiten.

Es können im Ammoniakmolecül ein, zwei und drei Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzt werden, wodurch die primären, secundären und tertiären Amine entstehen:



Aethylamin

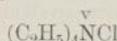


Diaethylamin

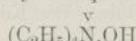


Triäethylamin,

welche auch als Amid-, Imid- und Nitrilbasen bezeichnet werden. Sodann kennt man Verbindungen, die den Ammoniumsalzen und dem hypothetischen Ammoniumhydroxyd  $\text{NH}_4.\text{OH}$  entsprechen:



Tetraäethyl-ammoniumchlorid



Tetraäethyl-ammoniumhydroxyd

die quaternären Alkylammoniumverbindungen.

Isomerie der Alkylamine. Die Isomerie der einfachen Alkylamine beruht auf der Homologie der Alkoholradicale: Metamerie, bei den höheren Alkylaminen ausserdem auf der verschiedenen Stellung des Stickstoffs an derselben Kohlenstoffkette; Stellungsisomerie und auf der verschiedenen Bindungsweise der Kohlenstoffatome der isomeren Alkylreste: Kernisomerie (S. 33). Von  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$  sind 7 Isomere bekannt:



4 isom. Butylamine



2 isom. Propylmethylamine



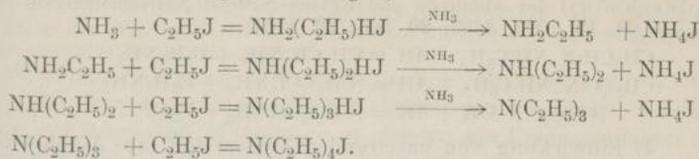
Aethyl-dimethylamin.

Geschichte. Die Existenz der Alkylamine oder der Alkoholbasen wurde bereits von Liebig 1842 auf das Bestimmteste vorausgesagt (Hdw. 1, 689). 1849 gelang es Würtz eine Darstellungsmethode für *primäre Amine* aufzufinden durch Zerlegung der Isoocyan säureäther mit Kalilauge, eine Entdeckung von grösster Bedeutung für die Entwicklung der organischen Chemie. Kurz nachher 1849 entdeckte A. W. Hofmann in der Einwirkung von Halogenalkylen auf Ammoniak eine Reaction, welche Vertreter der sämtlichen oben genannten Verbindungsklassen darzustellen erlaubte: *primäre, secundäre, tertiäre Amine* und die Alkyl-Ammoniumbasen. Damit war die experimentelle Grundlage für die Einführung des „Typus“ *Ammoniak* in die organische Chemie geschaffen, vgl. S. 23. Seit jener Zeit sind noch zahlreiche andere Bildungsweisen, besonders für primäre Amine aufgefunden worden.

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen dieser Verbindungen sind folgende:

1 a) Man erhitzt die Jodide, Bromide oder Chloride der Alkoholradicale mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Gefässen auf etwa  $100^\circ$  (A. W. Hofmann, 1849). Es finden hierbei zwei Reactionen statt: einmal zunächst die Addition der Halogenalkyle an Ammoniak unter Bildung von Alkylammoniumsalzen, dann die theil-

weise Zerlegung der Alkylammoniumsalze durch überschüssiges Ammoniak unter Bildung von Alkylaminen, an die sich von neuem Halogenalkyle anzulagern vermögen, z. B.:

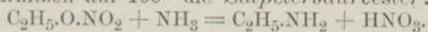


Man erhält als Endergebniss die jodwasserstoffsauren Salze der primären, secundären und tertiären Amine, also der Amin-, Imid- und Nitrilbasen, sowie der quaternären Ammoniumverbindungen. Im Grossen gewinnt man die Amine am besten aus den Alkylbromiden mit Ammoniak (B. 22, 700).

Durch Kali- oder Natronlauge werden die Salze der Amin-, Imid- und Nitrilbasen zerlegt unter Abspaltung der Amine, Imidbasen und Nitrilbasen, während die quaternären Tetraalkylammoniumsalze durch Kalilauge nicht zerlegt werden und dadurch leicht von den primären, secundären und tertiären Aminen getrennt werden können (B. 20, 2224).

Es ist bemerkenswerth, dass die primären Alkyljodide zugleich secundäre und tertiäre Amine bilden, während die secundären Alkyljodide (wie Isopropyljodid) nur primäre Amine neben Olefinen geben (B. 15, 1288), und die tertiären Alkyljodide überhaupt keine Amine liefern, sondern Jodwasserstoff abspalten und in Olefine übergehen.

1 b) Aehnlich wie die Alkyljodide reagiren mit alkoholischem Ammoniak beim Erhitzen auf 100° die *Salpetersäureester*:

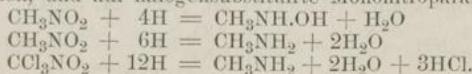


Diese Reaction ist zur Darstellung von primären Aminen häufig sehr geeignet (B. 14, 421).

1 c) Durch Erhitzen von primären und secundären Basen mit überschüssigem, alkylschwefelsaurem Kalium entstehen *tertiäre Amine* (B. 24, 1678):  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{CH}_3\text{OSO}_3\text{K} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_3 + \text{HOSO}_3\text{K}$ .

1 d) Ferner können auch direct Alkohole beim Erhitzen mit *Chlorzinkammoniak*  $\text{ZnCl}_2\cdot\text{NH}_3$  auf 250°–260° in Mono-, Di- und Trialkylamine umgewandelt werden (B. 17, 640).

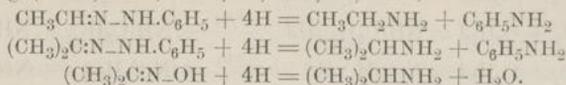
2) Einwirkung von nasirendem Wasserstoff (Zinn und Salzsäure) auf die *Nitroparaffine* (S. 156), wobei als Zwischenproduct Alkylhydroxylamine entstehen, und auf halogensubstituirte Mononitroparaffine:



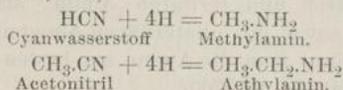
Diese Bildungsweise ist besonders wichtig für die Darstellung der technisch werthvollen primären Amine wie Anilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  u. a. m. aus den leicht zugänglichen aromatischen Nitroverbindungen, und sie wurde bei der Untersuchung der Reduction des Nitrobenzols  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  von

Zinin entdeckt; V. Meyer übertrug sie auf die aliphatischen Nitroverbindungen.

3 a) Aus den *Phenylhydrazonen* (Tafel) und 3 b) aus den *Oximen* (Goldschmidt) der Aldehyde und Ketone mittelst Natriumamalgam und Eisessig (B. 19, 1925, 3232; 20, 505; 22, 1854):

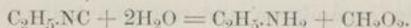


4) Einwirkung von nascerendem Wasserstoff (aus Alkohol und Natrium, B. 18, 2957; 19, 783; 22, 1854) auf *Nitrile* oder *Alkylcyanide* (Mendius, A. 121, 129):

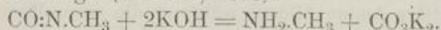


Diese Reaction bildet ein wichtiges Zwischenglied bei dem Aufbau der Alkohole (S. 115), also auch bei dem Aufbau der Amine.

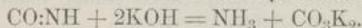
5) Man erwärmt die Isocyanide der Alkyle, die Isonitrile oder Carbylamine mit verdünnter Salzsäure, wobei Ameisensäure abgespalten wird (A. W. Hofmann):



6 a) Man destillirt die *Ester der Isocyansäure* oder *Isocyanursäure* mit Kalilauge (W ürtz, 1848):

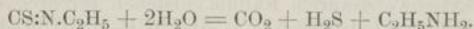


Ganz in derselben Weise bildet die Cyansäure Ammoniak:

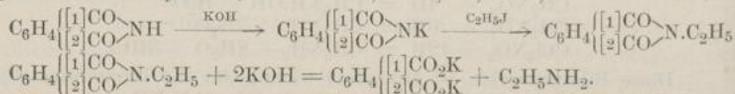


Um Alkoholradicale in die entsprechenden Amine überzuführen, erwärmt man zweckmässig die Jodide mit cyansaurem Silber, mischt das Product mit gepulvertem Aetznatron und destillirt aus dem Oelbade (B. 10, 131).

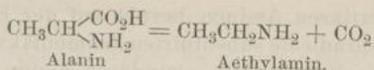
6 b) In ähnlicher Weise werden die *Isothiocyansäureester* oder *Senföle* (s. d.) beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren zerlegt:



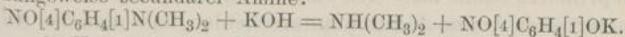
6 c) Die Isocyansäureester und die Isothiocyansäureester oder Senföle sind Alkylverbindungen des Imides der Kohlensäure, beziehungsweise der Thiokohlensäure. Sehr geeignet zur Darstellung der primären Amine haben sich auch die Alkylverbindungen des *Imides der o-Phthalsäure* (s. d.) erwiesen, die aus Phtalimidkalium mit Jodalkylen leicht darstellbar sind und sich beim Erhitzen mit Kalilauge oder Säuren in Phthalsäure und primäre Amine spalten (Gabriel 20, 2224; 24, 3104).



7) Durch Destillation von Amin- oder Amidosäuren, namentlich mit Baryt:



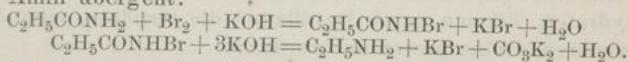
8) Auf der Spaltung der  $\beta$ -Nitrosodialkylamine mit Alkalilauge in Salze des Nitrosophenols (s. d.) und dialkylierte Amine beruht eine Bildungsweise secundärer Amine:



9) Umwandlung der Monocarbonsäureamide durch Behandlung mit Brom und Alkalilauge in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Amine (A. W. Hofmann, B. 18, 2734, 19, 1822).

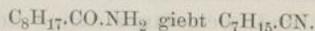
Diese Reaction bildet ein Zwischenglied beim Abbau der gesättigten Monocarbonsäuren, denn man kann die primären Amine in Alkohole und diese durch Oxydation in Carbonsäuren umwandeln, die um ein Kohlenstoffatom ärmer sind als die Fettsäuren, von deren Amid man ausging.

Die Reaction verläuft in zwei Phasen, indem zunächst das „Bromamid“ der Fettsäure entsteht, welches alsdann in das primäre Amin übergeht:



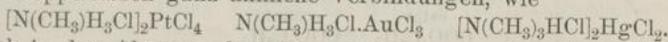
Wendet man auf 1 Mol. Brom 2 Mol. des Amides an, so entstehen gemischte Harnstoffe (s. d.) aus Acetamid Acetylmonomethylharnstoff.

Die Amide der Fettsäuren mit mehr als 5 C-Atomen liefern neben den Aminen zugleich in steigender Menge auch Nitrile der nächst niederen Säuren:



#### Eigenschaften und Umwandlungen der Amine.

Die Amine verhalten sich dem Ammoniak ganz ähnlich. Die niedrigeren sind in Wasser sehr leicht lösliche Gase, von ammoniakalischem Geruch, die sich vom Ammoniak durch ihre Brennbarkeit unterscheiden, eine Eigenschaft, durch welche Würtz auf das Aethylamin aufmerksam wurde (B. 20, R. 928). Die höheren sind Flüssigkeiten und in Wasser leicht löslich; nur die höchsten sind schwer löslich. Die Entwässerung der Amine geschieht am besten durch Destillation über entwässertem Barythydrat. Mit den Säuren verbinden sie sich, gleich dem Ammoniak, direct zu Salzen, die sich von den Ammoniaksalzen durch ihre Löslichkeit in Alkohol unterscheiden. Mit einigen Metallchloriden bilden sie den Ammoniumdoppelsalzen ganz ähnliche Verbindungen, wie



Auch in den Alaunen, Cuprammoniumsalzen und anderen Verbindungen kann das Ammoniak durch Amine vertreten werden.

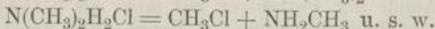
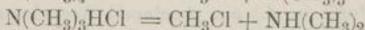
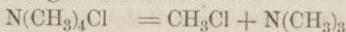
Die Basicität der Amine ist stärker als die des Ammoniaks und wächst mit der Zahl der eintretenden Alkyle (J. pr. Ch. [2] 33, 352).

Die Reactionsfähigkeit der primären und secundären Amine

gegenüber den tertiären Aminen beruht auf der Ersetzbarkeit der nicht durch Alkoholradicale substituirtten Ammoniakwasserstoffatome, wodurch sich die primären und secundären Amine bei vielen Reactionen ähnlich wie Ammoniak verhalten.

Ein primäres Amin lässt sich von einem secundären und dieses von einem tertiären Amine dadurch unterscheiden, dass man das Amin abwechselnd mit Jodmethyl und Kalilauge behandelt, bis sämtliche etwa vorhandenen Ammoniakwasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt sind. Ob und wie viele Methylgruppen eingetreten sind, erfährt man am bequemsten durch Analyse der Platinchloriddoppelverbindungen der Base vor und nach der Einwirkung von Jodmethyl. Sind zwei Methylgruppen eingetreten, so war das Amin ein primäres, ist eine Methylgruppe eingetreten, ein secundäres, blieb die Base unverändert, so war sie ein tertiäres Amin.

Aus den Alkylaminhaloëdsalzen, z. B. aus den Methylaminchlorhydraten, können durch Destillation die tertiären, secundären und primären Amine gewonnen werden:

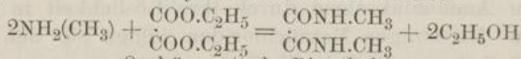


Technisch wird so Methylchlorid (S. 99) aus Trimethylamin bereitet.

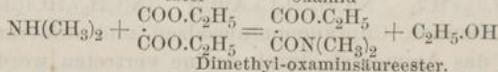
Die primären und secundären Amine zeigen folgende Reactionen:

1) Mit Säureestern setzen sich die primären und secundären Amine ähnlich wie Ammoniak um unter Bildung von mono- und dialkylierten Säureamiden (s. d.) und Alkoholen. Auf das Verhalten gegen Oxalsäurediaethylester begründete A. W. Hofmann ein Verfahren zur Trennung der primären, secundären und tertiären Amine (B. 8, 760).

Man behandelt das Gemenge der trockenen Basen mit Oxalsäure-diaethylester, wodurch das primäre Amin, z. B. Methylamin, in *Dimethyl-oxamid* übergeführt wird, das in heissem Wasser löslich ist; Dimethylamin bildet den *Ester* der *Dimethyloxaminsäure* (vgl. Oxalsäureverbindungen), während Trimethylamin unverändert bleibt:

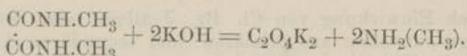


Oxalsäureaethyl- Dimethyl-  
ester oxamid

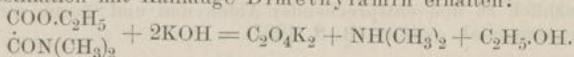


Dimethyl-oxaminsäureester.

Destillirt man nun das Reactionsproduct, so geht das unveränderte Trimethylamin über. Aus dem Rückstand wird durch Wasser Dimethyl-oxamid ausgezogen, das bei der Destillation mit Kalilauge in Methylamin und oxalsaures Kalium zerfällt:



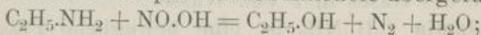
Aus dem rückständigen, in Wasser unlöslichen Dimethyl-oxaminsäureester wird durch Destillation mit Kalilauge Dimethylamin erhalten:



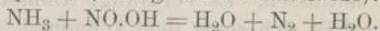
2 a) Mit Säurechloriden (Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Sul-  
furylchlorid u. a.) und Säureanhydriden (Essigsäureanhydrid,  $\text{SO}_3$   
u. a.) setzen sich die primären und secundären Amine wie Ammo-  
niak um unter Bildung von mono- beziehungsweise dialkylierten  
Säureamidn (s. d.) und Aminsäuren. 2 b) Aehnlich verhalten sie  
sich zu  $\alpha$ -Dinitro-brombenzol und Pikrylchlorid oder [1, 2, 4, 6]-Chlor-  
trinitrobenzol (B. 18, R. 540).

2 c) Thionylchlorid  $\text{SOCl}_2$  ersetzt in primären Aminen die bei-  
den Ammoniakwasserstoffatome durch den Thionylrest und es ent-  
stehen *Thionylamine* (S. 169), alkylierte Imide der schwefeligen Säure  
(Michaelis).

3) Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Amine gegen  
salpetrige Säure. Die primären Amine werden durch salpetrige  
Säure zum Theil in die entsprechenden Alkohole übergeführt (S. 115):

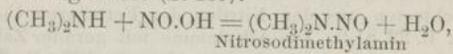


eine Reaction, die der Zersetzung von Ammoniumnitrit in Wasser  
und Stickstoff entspricht (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 125):



Manchmal entstehen aber auch isomere, z. B. statt der erwarteten  
secundären: tertiäre Alkohole (B. 24, 3350).

Die secundären Amine werden durch salpetrige Säure in  
*Nitrosoamine* übergeführt (S. 169):



während die tertiären Amine unverändert bleiben oder Zersetzungen  
erleiden. Es können diese Reactionen auch zur Trennung der Amine  
benutzt werden, wobei allerdings die primären Amine verloren gehen.

4) Ein anderes Verfahren zur theilweisen Trennung der Amine be-  
ruht auf ihrem verschiedenen Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff. Dige-  
riert man die freien Basen (in Wasser, Alkohol oder Aether gelöst) mit  
 $\text{CS}_2$ , so bilden die primären und secundären Amine Salze der Alkyldithio-  
carbaminsäuren (s. diese), während die tertiären unverändert bleiben und  
abdestillirt werden können. Kocht man den Rückstand mit  $\text{HgCl}_2$  oder  
 $\text{FeCl}_3$ , so wird ein Theil des primären Amins aus der Verbindung als  
*Senföl* abgeschieden (A. W. Hofmann, B. 8, 105, 461; 14, 2754; 15, 1290).

5) Besonders charakteristisch für die primären Amine ist ihre  
Fähigkeit *Carbylamine* zu bilden (S. 232), die leicht durch den Ge-  
ruch erkannt werden können (A. W. Hofmann, B. 3, 767).

6) Durch Einwirkung von Cl, Br, J allein, oder bei Anwesenheit von Alkalilauge entstehen aus primären und secundären Aminen: Alkylhalogenamine (S. 168).

7) Beim Erhitzen mit Kaliumpermanganatlösung werden die Amine allmählich zu den entsprechenden Aldehyden und Säuren unter Abspaltung von Ammoniak oxydirt (B. 8, 1237).

#### a) Amine und Ammoniumbasen mit gesättigten Alkoholradicalen.

1) **Primäre Amine.** **Methylamin**  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  findet sich in *Mercurialis perennis* und *annua*, im Knochenöl und im Holzdestillat. Es entsteht aus Cyansäuremethylester (S. 162), durch Reduction von Chlorpikrin  $\text{CCl}_3(\text{NO}_2)$  und Cyanwasserstoff, durch Zersetzung verschiedener natürlicher Alkaloide, wie *Thein*, *Kreatin*, *Morphin*. Am besten gewinnt man es aus Acetbromamid beim Erwärmen mit Kalilauge (S. 163).

Es ist ein farbloses, ammoniakähnlich riechendes Gas, das sich in der Kälte zu einer bei  $-6^\circ$  siedenden Flüssigkeit condensirt. Es unterscheidet sich vom Ammoniak durch seine Brennbarkeit an der Luft, sowie dadurch, dass seine wässrige Lösung die Oxyde von Kobalt, Nickel und Cadmium nicht löst. Bei  $12^\circ$  lösen sich 1150 Volume des Gases in 1 Vol. Wasser.

**Aethylamin**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  ist eine bewegliche Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0,696 bei  $8^\circ$ , die bei  $18^\circ$  siedet. Mit Wasser mischt es sich in allen Verhältnissen. Es verdrängt Ammoniak aus den Ammoniumsalzen, verhält sich sonst dem Ammoniak ganz ähnlich, löst aber im Ueberschuss Aluminiumoxydhydrat wieder auf.

**Propylamin**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  siedet bei  $49^\circ$ . **Isopropylamin**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  aus Dimethylacetoxim  $(\text{CH}_3)_2\text{C:N.OH}$  (S. 162), siedet bei  $32^\circ$  (B. 20, 505).

Die höheren Alkylamine mit ungerader Zahl der Kohlenstoffatome werden am leichtesten aus den Nitrilen der Fettsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CN}$  gewonnen (S. 162; B. 22, 812). Die Alkylamine mit gerader Zahl der Kohlenstoffatome gewinnt man aus den Säureamiden (S. 163; B. 21, 2486).

**Butylamin**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  (normales) siedet bei  $76^\circ$ ; **Isobutylamin**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  aus Gährungsbutylalkohol, siedet bei  $68^\circ$ . **Normalamylamin**  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$  siedet bei  $103^\circ$ . **Isoamylamin**  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$ , durch Destillation von Leucin mit Kalilauge erhalten, siedet bei  $95^\circ$ , mischt sich mit Wasser und brennt mit leuchtender Flamme. **Normal-nonylamin**  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NH}_2$  siedet gegen  $195^\circ$  und ist in Wasser schon schwer löslich.

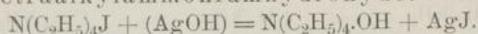
2) **Secundäre Amine.** Die secundären Amine werden auch als Imidbasen bezeichnet. **Dimethylamin**  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ , am leichtesten aus Nitrosodimethylanilin (S. 163) oder Dinitrodimethylanilin (A. 222, 119) mit Kalilauge zu erhalten, ist ein in Wasser leicht lösliches Gas, condensirt sich in der Kälte zu einer Flüssigkeit, die bei  $7,2^\circ$  siedet.

**Diaethylamin**  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ist eine in Wasser lösliche Flüssigkeit, die bei  $56^\circ$  siedet. Sein HCl-Salz schmilzt bei  $216^\circ$ .

3) **Tertiäre Amine.** Die tertiären Amine werden auch als Nitrilbasen bezeichnet zum Unterschied von den *Alkylecyaniden* oder *Säurenitrilen*. **Trimethylamin**  $N(CH_3)_3$ , isomer mit *Aethylmethylamin*  $C_2H_5.NH.CH_3$  und den beiden Propylaminen  $C_3H_7.NH_2$ , ist in der Häringslake enthalten und entsteht aus *Betain* (s. d.). Man gewinnt es im Grossen aus der Häringslake und durch Destillation von Melassenschlempe. Eine in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die bei  $3,5^{\circ}$  siedet. Der Geruch der Häringslake ist dem Trimethylamin eigen.

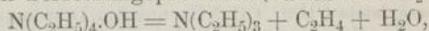
**Triäthylamin**  $N(C_2H_5)_3$  siedet bei  $89^{\circ}$  und ist in Wasser wenig löslich. Es entsteht auch beim Erhitzen von Isocyan säure-aethylester mit Natriumalkoholat:  $CO:N.C_2H_5 + 2C_2H_5.ONa = N(C_2H_5)_3 + CO_3Na_2$ .

4) **Tetraalkylammoniumbasen.** Während es nicht gelingt, weder das Ammoniumhydroxyd noch Mono-, Di-, Trialkylammoniumhydroxyde darzustellen, erhält man aus den durch Addition der Alkyljodide an tertiäre Amine entstehenden Tetraalkylammoniumjodiden durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd die Tetraalkylammoniumhydroxyde:



Diese Ammoniumhydroxyde verhalten sich ähnlich wie Kalium- oder Natriumhydroxyd. Sie besitzen eine stark alkalische Reaction, verseifen Fette und sind an der Luft zerfliesslich. Durch Verdunsten der wässerigen Lösung im Vacuum können sie krystallisirt erhalten werden. Mit den Säuren bilden sie Ammoniumsalze, die meist gut krystallisiren.

Bei starkem Erhitzen zerfallen sie in tertiäre Amine und Alkohole oder deren Zersetzungsproducte ( $C_nH_{2n}$  und  $H_2O$ ):



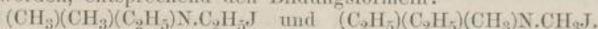
eine Reaction, die besondere Bedeutung erlangte durch die Verwendung zur Aufspaltung ringförmiger Basen (s. Piperidin oder Pentamethylenimid).

**Tetramethylammoniumjodid** oder **Tetramethyliumjodid**  $N(CH_3)_4J$  und **Tetraäthylammoniumjodid** oder **Tetraethyliumjodid**  $N(C_2H_5)_4J$ , aus Trimethylamin und Jodmethyl beziehungsweise Triäthylamin und Jodaethyl entstehend, bilden aus Wasser oder Alkohol krystallisirt weisse Prismen. **Tetramethyliumhydroxyd**  $N(CH_3)_4.OH$  und **Tetraethyliumhydroxyd**  $N(C_2H_5)_4.OH$ , zerfliessliche Nadeln von stark alkalischer Reaction, entstehen aus den entsprechenden Jodiden durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd.

**Jodadditionsproducte.**  $(C_2H_5)_4NJ.J_2$ ,  $(C_2H_5)_4NJ.2J_2$  und noch mehr Jodmolecüle enthaltende Additionsproducte entstehen durch Fällung der wässerigen Lösung der Tetraalkylammoniumjodide, z. B. des Tetraethylammoniumjodides mit Jod.

Von den zahlreichen hierher gehörigen Verbindungen sei nur die folgende noch erwähnt:

**Dimethyl-diaethyl-ammoniumjodid**  $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NJ}$  ist aus Dimethylamin und Aethyljodid, wie auch aus Diaethylamin und Methyljodid erhalten worden, entsprechend den Bildungsformeln:

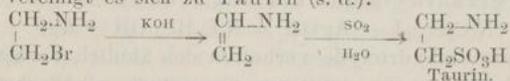


Die so erhaltenen Körper sind identisch (A. 180, 173). Es sprechen diese Thatsachen, sowie auch die Existenz und Eigenschaften des Tetraalkylammoniumhydroxydes dafür, dass die Ammoniumverbindungen nicht Molecularverbindungen sind, sondern wahre atomistische Verbindungen darstellen.

Ueber die Gleichartigkeit oder Ungleichartigkeit der fünf Valenzen des Stickstoffs in den Ammoniumverbindungen vgl. Le Bel, B. 23, R. 147. Ueber Disymmetrie und Entstehung des Drehungsvermögens in Alkylderivaten des Chlorammoniums vgl. Le Bel, B. 24, R. 441, der unter Benutzung von Pilzvegetation das Isobutyl-propyl-aethyl-methyl-ammoniumchlorid in optisch activer Form erhalten konnte.

### b) Ungesättigte Amine und Ammoniumbasen.

**Vinylamin**  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{NH}_2$ , aus Bromäthylamin (s. d.) mittelst Silberoxyd oder Kalilauge erhalten, ist nur in Lösung bekannt. Mit schwefeliger Säure vereinigt es sich zu Taurin (s. d.):



**Vinyltrimethylammoniumhydroxyd** oder Neurin  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$  wird im Anschluss an das Glycol bei Cholin (s. d.) abgehandelt, mit dem es genetisch eng verknüpft ist.

**Allylamin**  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$ , aus Senföl (s. d.) dargestellt, siedet bei  $58^\circ$ .

**Dimethylpiperidin, Pentallyldimethylamin**  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , Sdep.  $117-118^\circ$ , Aufspaltungsproduct des Piperidins (s. d.). Dieses und analoge Basen addiren HCl und liefern beim Erhitzen Ammoniumchloride von Pyrrolidinbasen (A. 278, 1).

**Propargylamin**  $\text{CH}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$ , aus dem Dibromallylamin  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$  durch alkoholisches Kali dargestellt, ist in freiem Zustand wahrscheinlich ein Gas und konnte nur in alkoholischer Lösung oder in Gestalt von Salzen erhalten werden (B. 22, 3080).

Alkylhalogenamine, Thionylamine, Thionaminsäuren, Sulfamide, Sulfaminsäuren, Nitrosamine, Nitroamine sind Abkömmlinge der primären und secundären Amine, die theilweise bereits bei den Umwandlungen der Amine (S. 165) erwähnt wurden.

c) **Alkylhalogenamine.** Dieselben stehen zu  $\text{NCl}_3$ ,  $\text{NJ}_3$  in derselben Beziehung wie die Alkylamine zu  $\text{NH}_3$ ; man kann die Alkylchlor- und die Alkylbromamine auch als Amide der unterchlorigen und der unterbromigen Säure auffassen. Derartige Verbindungen werden erhalten durch Einwirkung von Cl, Br, J allein oder bei Gegenwart von Alkalilauge auf primäre und secundäre Amine (B. 8, 1470; 9, 146; 16, 558; 23, R. 386; A. 230, 222), sowie durch Umsetzung von *Acetdibromamid* (s. d.) mit Aminen (B. 26, 426):

$\text{CH}_3\text{CH}_2$   
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)$

Die  
genamine  
natroth.  
 $\text{NCl}_2$ , Sdep.  
amin  $\text{C}_3\text{H}_7$   
 $117^\circ$ , gelb  
1470; 9, 1

Die  
Nitrile.  
d)  
entstehen  
Amin (3 M

Die  
stechend  
das primäre  
äthylamin,

e)  
primäre An  
Pulver.

f)  
kung von

hen Sulf

endären

zu Sulfa

wirkt auch  
und Dialk

g)  
 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$

der Imidg

aus den f

Lösungen

Kaliummit

und B. 9,

unlöslich s

sind. Dur

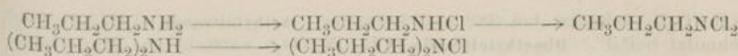
Phenol un

mittelst Z

Hydrazine

Säure und

Dim  
177° u. a.  
h)  
halten, en  
dene Amic  
Met

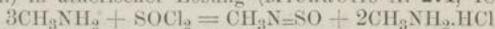


Die primären Monohalogenamine sind unbeständiger als die Dihalogenamine und die secundären Halogenamine. Methylidiodamin  $\text{CH}_3\text{NJ}_2$  granatrot. Dimethylidiodamin  $(\text{CH}_3)_2\text{NJ}$  schwefelgelb. Aethylidichloramin  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCl}_2$ , Sdep. 88–89°, stechend riechendes, unbeständiges Oel. Propylchloramin  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NHCl}$  nicht unzerstört flüchtig. Propylidichloramin  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NCl}_2$ , Sdep. 117°, gelbes Oel. Dipropylchloramin  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NCl}$ , Sdep. 143° u. a. m. (B. 8, 1470; 9, 146; 16, 558; 23, R. 386; 26, R. 188; A. 230, 222).

Die Dibromide der höheren primären Alkylamine geben mit Alkalien:

#### Nitrile.

d) **Alkyl-Thionylamine**, alkylirte Imide der schwefligen Säure entstehen durch Einwirkung von Thionylchlorid (1 Mol.) auf ein primäres Amin (3 Mol.) in ätherischer Lösung (Michaelis A. 274, 187):



Die niedrig siedenden Glieder der Reihe sind an der Luft rauchende, stechend riechende Flüssigkeiten. Mit Wasser setzen sie sich in  $\text{SO}_2$  und das primäre Amin um. Thionylmethylamin  $\text{CH}_3\text{NSO}$ , Sdep. 58–59°. Thionyläthylamin, Sdep. 70–75°. Thionylisobutylamin  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{N}:\text{SO}$ , Sdep. 117°.

e) **Thionaminsäuren** sind die Einwirkungsproducte von  $\text{SO}_2$  auf primäre Amine:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{SO}_2\text{H}$  Aethylthionaminsäure, weisses hygroscopisches Pulver.

f) **Alkyl-Sulfamide und Alkyl-Sulfaminsäuren**. Durch Einwirkung von Sulfurylchlorid  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  auf die freien secundären Amine entstehen Sulfamide, wie  $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  während mit den HCl-Salzen der secundären Amine Chloride  $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  gebildet werden, die sich mit Wasser

zu Sulfaminsäuren  $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$  umsetzen (A. 222, 118). In ähnlicher Weise wirkt auch  $\text{SO}_3$  auf primäre und secundäre Amine unter Bildung von Mono- und Dialkylsulfaminsäuren (B. 16, 1265).

g) **Nitrosamine**. Alle basischen secundären Amine (Imide) wie  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  sind befähigt durch Ersetzung des Wasserstoffes der Imidgruppe solche Nitrosoamine zu bilden. Man gewinnt sie entweder aus den freien Imiden durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Lösungen in Wasser, Aether oder Eisessig, oder aus den Salzen mittelst Kaliumnitrit beim Erwärmen in wässriger und saurer Lösung (s. S. 165 und B. 9, 111). Sie bilden meist ölige, gelbe Flüssigkeiten, die in Wasser unlöslich sind, unzerstört destilliren und auch mit Wasserdampf flüchtig sind. Durch Alkalien und Säuren werden sie meist nicht verändert, mit Phenol und Schwefelsäure geben sie die Nitrosoaction. Durch Reduction mittelst Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung bilden sie die Hydrazine (S. 170). Durch Kochen mit Salzsäure werden sie in salpetrige Säure und Dialkylamine gespalten.

Dimethylnitrosamin  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{NO}$ , Sdep. 148°, Diäthylnitrosamin, Sdep. 177° u. a. m.

h) **Nitroamine**, welche die Nitrogruppe an Stickstoff gebunden enthalten, entstehen durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf verschiedene Amidderivate (B. 18, R. 146; 22, R. 295),

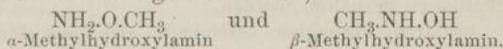
Methylnitramin  $\text{CH}_3\text{NH}(\text{NO}_2)$ , aus Methylcarbaminsäureestern  $\text{CH}_3\cdot$



stoff (Zink und Schwefelsäure) zerfällt dieses Jodid in Triäthylamin, Ammoniak und Jodwasserstoff. Auch diese Reaction spricht dafür, dass die Ammoniumkörper atomistische Verbindungen eines fünfwerthigen Stickstoffs darstellen (A. 199, 318). Durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Diäethylhydrazin entsteht das Tetraethyltetrazon  $(C_2H_5)_2N:N:N(C_2H_5)_2$ , eine lauchartig riechende, stark basische Flüssigkeit.

#### k. Alkylhydroxylamine.

Durch Eintritt einer Alkylgruppe in Hydroxylamin können zwei isomere Verbindungen entstehen, z. B.:



Die Verbindungen beider Formen werden aus den isomeren Benzaloximen (s. d.), die  $\beta$ -Verbindungen aus dem sog. Symmetranitrobenzaloxim durch Alkylierung mit Natriumalkoholat und Jodalkyl und Spaltung des Aethers mit conc. Salzsäure erhalten (B. 23, 599; 26, 2377, 2514).  $\alpha$ -Verbindungen entstehen aus Alkylbenzhydroxamsäureestern (s. d.) durch Spaltung,  $\beta$ -Verbindungen als Zwischenproduct bei der Reduction der Nitroparaffine:



$\alpha$ -Methylhydroxylamin, *Methoxylamin*  $NH_2.OCH_3$  bildet ein bei 149° schmelzendes Chlorhydrat und reducirt zum Unterschied von  $NH_2.OH$  nicht alkalische Kupferlösung.  $\alpha$ -Aethylhydroxylamin, *Aethoxylamin*  $NH_2.OC_2H_5$ , Sdep. 68°.

$\beta$ -Methylhydroxylamin  $CH_3.NHOH$ . Schmp. 41–42°, Sdep. 61–62° (16 mm) (B. 23, 3597; 24, 3528; 25, 1716; 26, 2514).  $\beta$ -Aethylhydroxylamin, Schmp. 59–60°.

$\alpha, \beta$ -Diäthylhydroxylamin  $C_2H_5.NHOC_2H_5$  und Triäthylhydroxylamin  $(C_2H_5)_2N.OC_2H_5$ , Sdep. 98°, entstehen durch Einwirkung von  $C_2H_5Br$  auf Aethoxylamin (B. 22, R. 590).

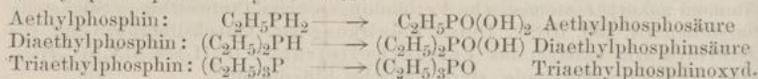
Triäthylaminoxid  $(C_2H_5)_3N:O$ , Sdep. 155°, isomer mit Triäthylhydroxylamin, ist durch Einwirkung von  $Zn(C_2H_5)_2$  auf  $C_2H_5NO_2$  erhalten worden (B. 22, R. 250).

### 6. Phosphorverbindungen der Alkoholradicale.

A. Phosphorbasen oder Phosphine und Alkylphosphoniumverbindungen. Der Phosphorwasserstoff  $PH_3$  hat nur schwach basische Eigenschaften. Er vereinigt sich mit HJ zwar zu Phosphoniumjodid, das jedoch durch Wasser wieder in seine Componenten zerlegt wird. Ersetzt man die Wasserstoffatome des  $PH_3$  durch Alkyle, so entstehen die Phosphorbasen oder Phosphine, die sich im chemischen Charakter um so mehr dem Ammoniak und den Aminen nähern, je mehr Alkoholradicale sie enthalten.

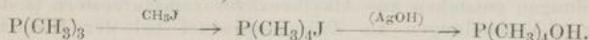
1) An der Luft oxydiren sie sich sehr energisch, meist unter Selbstentzündung; ihre Darstellung muss daher unter Luftabschluss geschehen. Bei gemäßigter Oxydation mit Salpetersäure gehen die primären Phosphine in Alkylphosphosäuren, die secun-

dären in Alkylphosphinsäuren, die tertiären an der Luft in Alkylphosphinoxyde über:



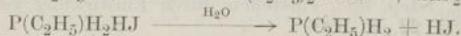
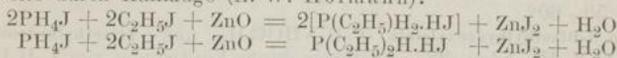
2) Auch mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff verbinden sie sich leicht (B. 25, 2436), ebenso mit Halogenen. 3) Die primären Phosphine sind wie  $\text{PH}_3$  nur schwache Basen, ihre Salze werden wie  $\text{PH}_4\text{J}$  durch Wasser zerlegt, während die Salze der secundären und tertiären Phosphine erst durch Alkalilauge gespalten werden.

4) Die tertiären Phosphine vereinigen sich mit Jodalkylen zu Tetraalkylphosphoniumjodiden, die ebenso wenig wie die Tetraalkylammoniumjodide durch Kalilauge zerlegt werden, weil die mit feuchtem Silberoxyd aus ihnen darstellbaren Tetraalkylphosphoniumhydroxyde, ähnlich wie die *Tetraalkylammoniumhydroxyde*, stärkere Basen wie die Alkalien sind (S. 167):

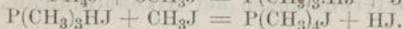
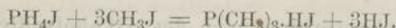


Entdeckt wurden die tertiären Phosphine 1846 von Thénard, die primären und secundären Phosphine 1871 von A. W. Hofmann (B. 4, 430).

Bildungsweisen. 1) Durch sechsständiges Erhitzen von Jodphosphonium (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 151) mit Alkyljodiden (Aethyljodid) bei Gegenwart gewisser Metalloxyde, namentlich Zinkoxyd, auf  $150^\circ$ . Es entsteht  $\text{P(C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{HJ}$  und  $\text{P(C}_2\text{H}_5)_3\text{H.HJ}$ , von denen das erstere durch Wasser zerlegt wird (s. o.) und nach dem Abdestilliren von  $\text{P(C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2$  das zweite durch Kalilauge (A. W. Hofmann):



2) Durch Erhitzen von Jodphosphonium mit Alkyljodiden (Methyljodid) auf  $150\text{--}180^\circ$  — ohne Zusatz der Metalloxyde — entstehen tertiäre Phosphine und Phosphoniumjodide, die sich durch Alkalilauge trennen lassen (s. o.):



3) Tertiäre Phosphine entstehen durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Phosphorcalcium (Thénard) und 4) durch Einwirkung von Zinkalkylen auf  $\text{PCl}_3$ :



Die Phosphine sind farblose, stark lichtbrechende flüchtige Flüssigkeiten von äusserst starkem betäubendem Geruch, die sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen, sich ungemein leicht oxydiren (S. 171) und neutral reagiren.

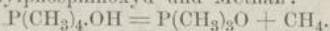
1) Primäre Phosphine: **Methylphosphin**  $\text{P(CH}_3)_2\text{H}_2$  verdichtet sich bei  $-14^\circ$  zu einer beweglichen Flüssigkeit. **Aethylphosphin**  $\text{P(C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2$ , Sdep.  $25^\circ$ . **Isopropylphosphin**  $\text{P(C}_3\text{H}_7)_2\text{H}_2$  siedet bei  $41^\circ$ , **Isobutylphosphin**  $\text{P(C}_4\text{H}_9)_2\text{H}_2$  bei  $62^\circ$ . Durch rauchende Salpetersäure werden die primären Phosphine zu *Alkylphosphosäuren* oxydirt; ihre jodwasserstoffsäuren Salze werden durch Wasser zersetzt.

2) Secundäre Phosphine: Dimethylphosphin  $P(CH_3)_2H$ , Sdep.  $25^{\circ}$ ; Diaethylphosphin  $P(C_2H_5)_2H$ , Sdep.  $85^{\circ}$ ; Diisopropylphosphin  $P(C_3H_7)_2H$ , Sdep.  $118^{\circ}$ . Diisomylylphosphin  $P(C_7H_{11})_2H$ , Sdep.  $210-215^{\circ}$ , ist nicht mehr selbstentzündlich. Durch rauchende Salpetersäure werden die secundären Phosphine zu *Dialkylphosphinsäuren* oxydirt; ihre jodwasserstoffsäuren Salze werden nicht durch Wasser zerlegt.

3) Tertiäre Phosphine: Trimethylphosphin  $P(CH_3)_3$ , Sdep.  $40^{\circ}$ . Triäethylphosphin  $P(C_2H_5)_3$ , Sdep.  $127^{\circ}$ . Beide tertiären Phosphine verbinden sich mit O zu Phosphinoxyd, mit S,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ , Halogenwasserstoffen, Halogenalkylen und mit  $CS_2$  zu  $P(C_2H_5)_3CS_2$ , rothe, bei  $95^{\circ}$  schmelzende, unzersetzt sublimirende Blättchen, eine charakteristische Verbindung, deren Entstehung zum Nachweis sowohl von  $CS_2$  als tertiären Phosphinen dienen kann.

Fast allen diesen Reactionen nach verhält sich das *Triäethylphosphin* wie ein stark positives zweiwerthiges Metall, etwa wie Calcium. Durch Addition von 3 Alkylgruppen erlangt das fünfwerthige metalloide Phosphoratom den Charakter eines zweiwerthigen Erdalkalimetalles. Durch weitere Anlagerung eines Alkyls gewinnt der Phosphor in der Phosphoniumgruppe  $P(CH_3)_4$  die Eigenschaften eines einwerthigen Alkalimetalles. Aehnliche Verhältnisse zeigen sich beim Schwefel (S. 150), beim Tellur, Arsen und bei fast allen wenig positiven Metallen.

4) Phosphoniumbasen. Die Tetraalkylphosphoniumbasen gleichen in Bildung und Eigenschaften ungemein den Tetraalkylammoniumbasen. Tetramethyl- und Tetraäethylphosphoniumhydroxyd  $P(C_2H_5)_4.OH$  sind an der Luft zerfliessliche krystallinische Massen, von stark alkalischer Reaction. In ihrem Verhalten beim Erhitzen macht sich die grosse Verwandtschaft des Phosphors zum Sauerstoff in der Art geltend, dass im Gegensatz zu den entsprechenden Ammoniumverbindungen ein *Trialkylphosphinoxyd* und ein *Paraffin* entsteht; aus Tetramethylphosphoniumoxydhydrat: Trimethylphosphinoxyd und Methan:



Tetramethyl- und Tetraäethylphosphoniumjodid  $P(C_2H_5)_4J$  sind weisse, gut krystallisirende Verbindungen, die beim Erhitzen in Trialkylphosphine und Jodalkyle zerfallen.

**B. Alkylphosphosäuren.** Wie oben erwähnt, entstehen diese Verbindungen durch Oxydation der primären Phosphine mittelst Salpetersäure, sie leiten sich von der *unsymmetrischen phosphorigen Säure*  $HPO(OH)_2$  ab.

Methylphosphosäure  $CH_3PO(OH)_2$  schmilzt bei  $105^{\circ}$ .  $PCl_5$  verwandelt sie in  $CH_3POCl_2$ , welches bei  $32^{\circ}$  schmilzt und bei  $163^{\circ}$  siedet. Aethylphosphosäure  $C_2H_5PO(OH)_2$  schmilzt bei  $44^{\circ}$ .

**C. Alkylphosphinsäuren.** Die Alkylphosphinsäuren leiten sich von der *unterphosphorigen Säure*  $H_2PQ(OH)$  ab, sie entstehen, wie bereits angeführt wurde durch Oxydation der *secundären Phosphine* mit rauchender Salpetersäure. Dimethylphosphinsäure  $(CH_3)_2PO(OH)$  bildet eine paraffinähnliche Masse, die bei  $76^{\circ}$  schmilzt und unzersetzt flüchtig ist. Ueber Diäthylthiophosphinsäure  $(C_2H_5)_2PSSH$  s. B. 25, 2441.

**D. Alkylphosphinoxyde** entstehen durch Oxydation der Trialkylphosphine an der Luft oder mit  $H_2O$ , ferner bei der Zersetzung der *Tetraalkylphosphoniumhydroxyde* durch Hitze. Triäethylphosphinoxyd  $P(C_2H_5)_3O$ , schmilzt bei  $53^{\circ}$  und siedet bei  $243^{\circ}$ . Mit Haloödsäuren bildet es z. B.  $P(C_2H_5)_3Cl_2$ , aus dem beim Erwärmen mit Na: Triäethylphosphin re-

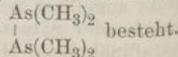
generirt wird. Das entsprechende Triäthylphosphinsulfid  $P(C_2H_5)_3S$  aus Triäthylphosphin und Schwefel schmilzt bei  $94^\circ$ .

Auch den Alkylchloraminen entsprechende Abkömmlinge des  $PCl_3$  sind bekannt (B. 13, 2174).

### 7. Alkylarsenverbindungen.

Dem schon metallischen Charakter des Arsens entsprechend, bilden seine Verbindungen mit den Alkylen einen Uebergang von den Stickstoff- und Phosphorbasen zu den sog. metallorganischen Verbindungen, d. h. den Verbindungen der Alkyle mit den Metallen (S. 180). Ihre Aehnlichkeit mit den Aminen und Phosphinen äussert sich in der Existenz der tertiären Arsine wie  $As(CH_3)_3$ , welche indessen keine basischen Eigenschaften besitzen und sich nicht mit Säuren verbinden. Dagegen zeigen sie in erhöhtem Grade die Eigenschaft der tertiären Phosphine, sich mit Sauerstoff, Schwefel und den Halogenen zu Verbindungen  $As(CH_3)_3X_2$  zu vereinigen. Weit wichtiger als die vom Arsenwasserstoff  $AsH_3$  sich ableitenden Trialkyl-Arsine — Mono- und Dialkylarsine sind nicht bekannt — sind die sog. Kakodylverbindungen für die Entwicklung der organischen Chemie geworden.

Schon 1760 fand Cadet die Reaction auf, von der die Untersuchung der Alkylarsenverbindungen ihren Ausgang nahm. Er erhielt durch Destillation von Kaliumacetat mit arseniger Säure eine Flüssigkeit, die späterhin nach ihrem Entdecker als „Cadet'sche rauchende, arsenikalische Flüssigkeit“ bezeichnet zu werden pflegte. In einer Reihe 1837 bis 1843 ausgeführter, mustergültiger Untersuchungen zeigte Bunsen (A. 37, 1; 42, 14; 46, 1), dass der Hauptbestandtheil von Cadet's Flüssigkeit das „Alkarsin“ oder Kakodyloxyd ist, das Oxyd des Radicals „Kakodyl“, dessen Darstellung Bunsen ebenfalls gelang. Den Namen Kakodyl abgeleitet von *κακώδης*, stinkend, schlug Berzelius für die furchtbar riechende, giftige Verbindung vor. Bunsen zeigte, dass sich das Kakodyl wie ein zusammengesetztes Radical verhält. So wurde es im Verein mit dem Cyan von Gay Lussac und dem in den Benzoylverbindungen von Liebig und Wöhler angenommenen Benzoyl eine Hauptstütze der damals geltenden Radicaltheorie. Später stellte sich heraus, dass das Kakodyl sowenig wie das Cyan ein freies Radical ist, sondern im Sinne der Valenztheorie vielmehr aus einer Verbindung zweier einwerthigen Radicale  $-As(CH_3)_2$  zu einem gesättigten Molecül:



Werthvolle Beiträge zur Alkylarsenchemie lieferten Cahours und Riche (A. 92, 361), Landolt (A. 92, 370) und vor allem Baeyer, der die Arsenomethylverbindungen auffand und die Beziehungen der Alkylarsenverbindungen zu einander klarer auffassen lehrte (A. 107, 257).

Reactionen, bei welchen Alkylarsenverbindungen entstehen, sind die folgenden: 1) Durch Erhitzen von Kaliumacetat und arse-

niger S  
action

2  
3) durch  
alkylars  
kakodyl

4)  
sich alk

Ueb

$CH_3AsCl$

$(CH_3)_2As$

$(CH_3)_3As$

$(CH_3)_4As$

$(CH_3)_2As$

$(CH_3)_2As$

M

methylar  
dungen  
bindunge  
abspalte  
bei  $0^\circ$  in

$As(CH_3)_2$

$As(CH_3)_2$

$As(CH_3)_2$

M  
aus Kak

In Wass

$-10^\circ$  m

arsenoxyd

Schmp. 1

arsenich

Silbersal

$CH_3PO(C$

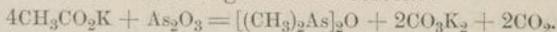
arsenit A

D

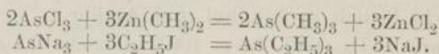
die Gew

dyloxyd

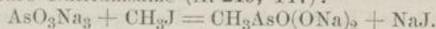
niger Säure bildet sich *Kakodyloxyd* oder *Alkarsin*; scharfe Reaction auf Arsen einer- und Essigsäure andererseits:



2) Durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Arsen trichlorid und 3) durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Arsen natrium entstehen *Trialkylarsine*, in letzterem Fall daneben *Tetraalkyl diarsine*: *Aethylkakodyl*:



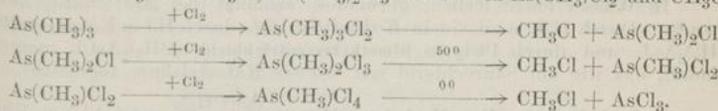
4) Durch Umsetzung von Trinatriumarsenit mit Jodalkylen bilden sich alkylarsonsäure Natriumsalze (A. 249, 147):



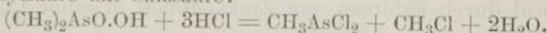
Uebersicht über die Alkyl-(Methyl-)arsenverbindungen.

$\text{CH}_3\text{AsCl}_2$	Methylarsen- dichlorid	$\text{CH}_3\text{AsO}$	Methyl- arsenoxyd	$\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$	Methyl- arsensäure
$(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$	Kakodyl- chlorid	$[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$	Kakodyl- oxyd	$(\text{CH}_3)_2\text{As.OOH}$	Kakodyl- säure
$(\text{CH}_3)_3\text{As}$	Trimethyl- arsin	$(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$	Trimethylarsinoxyd		
$(\text{CH}_3)_4\text{AsJ}$	Tetramethyl- arsoniumjodid	$(\text{CH}_3)_4\text{AsOH}$	Tetramethylarsoniumhydroxyd		
$(\text{CH}_3)_2\text{As}$					
$(\text{CH}_3)_2\text{As}$	Kakodyl.				

**Monoalkylarsenverbindungen.** Die Gewinnung des Mono-methylarsenchlorides  $\text{As}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$  beruht auf der Eigenschaft der Verbindungen der Formel  $\text{AsX}_3$ , durch Addition zweier Halogenatome ( $\text{Cl}_2$ ) in Verbindungen der Form  $\text{AsX}_5$  überzugehen, welche um so leichter Chlormethyl abspalten, je mehr Chloratome sie enthalten; so zerfällt  $\text{As}(\text{CH}_3)\text{Cl}_4$  schon bei  $0^\circ$  in  $\text{AsCl}_3$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_3$  bei  $50^\circ$  in  $\text{As}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}$ :



Methylarsendichlorid  $\text{CH}_3\text{AsCl}_2$  entsteht aus  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_3$  (s. o.) und aus Kakodylsäure mit Salzsäure:



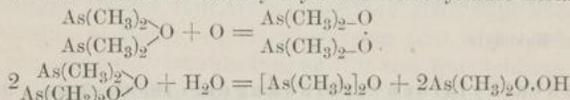
In Wasser lösliche, bei  $133^\circ$  siedende, schwere Flüssigkeit, die sich bei  $-10^\circ$  mit  $\text{Cl}_2$  zu  $\text{As}(\text{CH}_3)\text{Cl}_4$  vereinigt. Durch  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  entsteht Methylarsenoxyd  $\text{As}(\text{CH}_3)\text{O}$ , Schmp.  $95^\circ$ , durch  $\text{H}_2\text{S}$ : Methylarsensulfid  $\text{As}(\text{CH}_3)\text{S}$ , Schmp.  $110^\circ$ . Methylarsenoxyd verwandelt sich mit Salzsäure in Methylarsendichlorid, mit  $\text{H}_2\text{S}$  in Methylarsensulfid, mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  und Wasser in das Silbersalz der Methylarsonsäure  $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ , die der *Methylphosphorsäure*  $\text{CH}_3\text{PO}(\text{OH})_2$  entspricht (S. 173), und deren Natriumsalz auch aus Natriumarsenit  $\text{AsO}_3\text{Na}_3$  mit Jodmethyl entsteht (s. o.).

**Dimethylarsenverbindungen.** Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Dimethylarsenverbindungen bildet das **Kakodyloxyd** oder **Alkarsin**  $(\text{CH}_3)_2\text{As-O}$ , dessen Darstellung aus Ka-

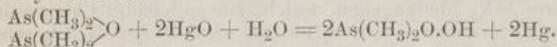
liumacetat und Arsentrioxyd bereits erwähnt wurde (S. 174). Das rohe Kakodyloxyd entzündet sich in Folge eines geringen Gehaltes von freiem Kakodyl von selbst an der Luft. Aus Kakodylchlorid mit Kali dargestellt, bildet es eine nicht selbstentzündliche Flüssigkeit von betäubendem Geruch, die bei  $-25^{\circ}$  erstarrt, bei  $120^{\circ}$  siedet und bei  $15^{\circ}$  das spec. Gew. 1,462 besitzt. In Wasser ist es unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

**Kakodylchlorid**  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ , Sdep.  $100^{\circ}$ , entsteht 1) aus Trimethylarsendichlorid  $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2$  beim Erhitzen (S. 175), 2) aus Kakodyloxyd mit HCl, 3) aus Kakodyl mit  $\text{Cl}_2$ . Verbindet sich mit  $\text{Cl}_2$  zu dem *Dimethylarsentrichlorid*  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_3$ , das den Uebergang von den Dimethylarsenverbindungen zu den Monomethylarsenverbindungen vermittelt. **Kakodylsulfid**  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{S}$  aus Kakodylchlorid und Baryumsulfid; selbstentzündlich. **Kakodylcyanid**  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCN}$ , Schmp.  $33^{\circ}$ , Sdep.  $140^{\circ}$ , aus dem Chlorid mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ .

**Kakodylsäure**  $(\text{CH}_3)_2\text{AsO.OH}$  entspricht in der Zusammensetzung der Dimethylphosphinsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{PO.OH}$  (S. 173). Bei langsamer Oxydation geht das Kakodyloxyd in kakodylsaures Kakodyloxyd über, das bei der Destillation mit Wasser in Kakodyloxyd und Kakodylsäure zerfällt:

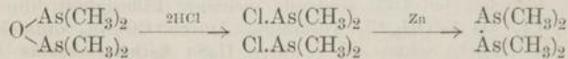


Ferner wird sie durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Kakodyloxyd erhalten:



In Wasser leicht löslich, geruchlos, schmilzt bei  $200^{\circ}$  unter Zersetzung. Durch  $\text{H}_2\text{S}$  wird sie in *Kakodylsulfid*, durch HJ in *Kakodyljodid*  $(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$ , und durch  $\text{PCl}_5$  in *Dimethylarsentrichlorid*  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}_3$  umgewandelt, das wie ein Säurechlorid mit Wasser Kakodylsäure regeneriert.

**Kakodyl, Arsenedimethyl**  $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4 = \begin{array}{c} \text{As}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{As}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$  entsteht aus Kakodylchlorid durch Erhitzen mit Zinkspähnen in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre:



Das Kakodyl ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei  $170^{\circ}$  siedet und bei  $-6^{\circ}$  krystallinisch erstarrt. Es besitzt einen äusserst starken Geruch, der Erbrechen hervorruft, entzündet sich sehr leicht an der Luft und verbrennt zu  $\text{As}_2\text{O}_3$ , Kohlendioxyd und Wasser. Mit Chlor bildet das Kakodyl Kakodylchlorid; mit Schwefel Kakodylsulfid. Salpetersäure verwandelt es in das Nitrat des Kakodyloxydes  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{O.NO}_2$ . **Aethylkakodyl**  $\text{As}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , neben *Triäthylarsin*, aus Arsenatrium und Jodäethyl, Sdep.  $185$ – $190^{\circ}$ , selbstentzündlich, geht durch Oxydation in *Diäthylarsinsäure*  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsOOH}$  über.

**Tertiäre Arsine.** Die tertiären Arsine entstehen aus Arsen-

chlorid und Zinkalkyl oder Arsennatrium und Jodallyl (s. o.). In letzterem Fall neben Alkylkakodyl, von dem sie durch fractionirte Destillation getrennt werden.

**Trimethylarsin**  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$  und **Triäthylarsin**  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  sind unangenehm riechende Flüssigkeiten. Sie verbinden sich mit O zu **Trimethylarsinoxyd** und **Triäthylarsinoxyd**  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}$ , Verbindungen, die dem **Triäthylaminoxyd** (S. 171) und dem **Triäthylphosphinoxyd** (S. 173) entsprechen; mit S zu Trimethyl- und Triäthylarsinsulfid  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}$ ; mit  $\text{Br}_2$  und  $\text{J}_2$  zu Trimethylarsinbromid  $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{Br}_2$  und Triäthylarsinjodid  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}_2$ .

**Quaternäre Alkylarsoniumverbindungen.** **Tetramethylarsoniumjodid**  $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J}$  und **Tetraäthylarsoniumjodid**  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$  entstehen aus Trimethylarsin und Triäthylarsin mit Jodmethyl beziehungsweise Jodäthyl; beide Verbindungen krystallisiren und entsprechen den Tetraalkylammonium- und -phosphoniumjodiden (S. 173). Wie diese gehen sie mit feuchtem Silberoxyd in Oxydhydrate über: **Tetramethylarsoniumhydroxyd**  $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$  und **Tetraäthylarsoniumhydroxyd**  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$ , krystallinische, zerfliessliche Körper, die stark alkalisch reagiren.

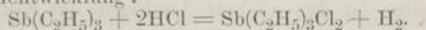
### 8. Alkylverbindungen des Antimons.

Die Verbindungen des Antimons mit den Alkylen sind denen des Arsens recht ähnlich, es existiren jedoch nur tertiäre Stibine und quaternäre Stiboniumverbindungen, deren Kenntniss man vorzugsweise Löwig und Landolt verdankt.

**Tertiäre Stibine** entstehen wie die tertiären Arsine:

- 1) durch Einwirkung von Jodalkylen auf Antimonkalium oder -natrium;
- 2) durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Antimontrichlorid.

**Trimethylstibin**  $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ , Sdep.  $81^\circ$ , spec. Gew. 1,523 bei  $15^\circ$ , und **Triäthylstibin**  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , Sdep.  $159^\circ$ , sind in Wasser unlösliche, selbstentzündliche Flüssigkeiten, die im Verhalten an ein zweiwerthiges Metall, etwa Zn oder Ca, erinnern. Sie vereinigen sich nicht nur unmittelbar mit O, sondern auch mit S und  $\text{Cl}_2$ ; sie zersetzen sogar conc. Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung:



**Triäthylstibinoxyd**  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}$  ist in Wasser löslich, ebenso das in glänzenden Krystallen darstellbare **Triäthylstibinsulfid**  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}$ , dessen Lösung sich etwa wie eine Calciumsulfidlösung verhält, indem sie aus den Salzlösungen der Schwermetalle **Metallsulfide** unter Bildung von Triäthylstibinsalzen abscheidet.

**Quaternäre Stiboniumverbindungen**, aus den tertiären Stibinen durch Addition von Jodalkylen dargestellt, liefern mit feuchtem Silberoxyd die Tetraalkylstiboniumhydroxyde. **Tetramethyl- und Tetraäthylstiboniumjodid**  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$ , sowie **Tetramethyl- und Tetraäthylstiboniumhydroxyd**  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$  gleichen in ihren Eigenschaften ungemein den entsprechenden Arsenverbindungen.

### 9. Alkylverbindungen des Wismuths.

Die Alkylverbindungen des Wismuths schliessen sich denen des Antimons und Arsens an; allein wegen seiner mehr metallischen Natur vermag das Wismuth keine den Stibonium- oder Arsoniumverbindungen entsprechenden

Körper zu liefern. Auch sind bei den Trialkylbismuthinen die Alkylreste weit weniger fest mit dem Wismuth verbunden als bei den entsprechenden Arsen- und Antimonverbindungen mit Arsen und Antimon.

**Tertiäre Bismuthine** entstehen wie die tertiären Arsine und Stibine:

- 1) durch Einwirkung von Jodalkylen auf Wismuthkalium;
- 2) durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Wismuthtribromid.

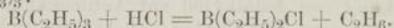
**Wismuthtrimethyl** und **Wismuthtriaethyl**  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  sind nur unter vermindertem Druck unzersetzt destillirende Flüssigkeiten, die beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck explodiren (B. **20**, 1516; **21**, 2035). Das Wismuthtrimethyl wird durch Salzsäure unter Bildung von *Methan* in  $\text{BiCl}_3$  umgewandelt. Das Wismuthtriaethyl ist selbstentzündlich, es liefert mit Jod: **Wismuthdiaethyljodid**  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$  und mit  $\text{HgCl}_2$ : **Wismuthdiaethylchlorid**  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ :  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 2\text{HgCl}_2 = \text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + 2\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ .

Die alkoholische Lösung von Wismuthaethyljodid liefert mit Alkalien das **Wismuthaethyloxyd**  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , ein an der Luft entzündliches amorphes gelbes Pulver; mit Silbernitrat: **Wismuthaethylnitrat**  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{O}.\text{NO}_2)_2$ .

### 10. Alkylborverbindungen.

Die Trialkylborine entstehen durch Einwirkung von Zinkalkyl 1) auf  $\text{BCl}_3$  und 2) auf Borsäureaethylester (S. 146) (Frankland, A. **124**, 129):  $2\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + 3\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = 2\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 3\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .

**Trimethylborin** ist ein Gas. **Triaethylborin**  $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  siedet bei  $95^\circ$ . Beide entzünden sich an der Luft und besitzen einen äusserst scharfen Geruch. Mit Salzsäure liefert Triaethylborin: **Aethan** und **Bordiaethylchlorid** s. o.  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ :



Aus Bortriaethyl entsteht durch gemässigte Oxydation an der Luft **Aethylborsäurediaethylester**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , Sdep.  $125^\circ$ , daraus durch Wasser **Aethylborsäure**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$ .

### 11. Alkylsiliciumverbindungen.

Das Silicium ist das nächste Analogon des Kohlenstoffs; seine Aehnlichkeit mit dem Kohlenstoff tritt besonders in seinen Verbindungen mit Alkoholradicalen hervor, die in vieler Hinsicht den entsprechend constituirten Paraffinen gleichen (Friedel; Crafts; Ladenburg, A. **203**, 241). Auf die Analogie zwischen Kohlenstoff- und Siliciumverbindungen hat Wöhler schon im Jahre 1863 bestimmt hingewiesen:

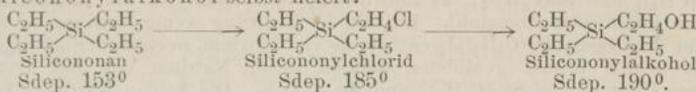
**Siliciumtetramethyl**  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  entspricht dem **Tetramethylmethan**  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ ,

**Siliciumtetraethyl**  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  entspricht dem **Tetraethylmethan**  $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ .

Sie entstehen ähnlich den Alkylborinen durch Einwirkung von Zinkalkylen 1) auf Halogensiliciumverbindungen, 2) auf Kieselsäureester.

**Siliciumtetramethyl**  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ , aus  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ , siedet bei  $30^\circ$ . **Siliciumtetraethyl**, **Silicononan**  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , aus  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , geht mit Chlor in Silicononylchlorid über, das durch Kaliumacetat den Essig-

ester des Silicononylalkohols und durch Verseifen mit Alkalilauge den Silicononylalkohol selbst liefert:



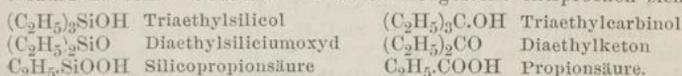
Disiliciumhexaethyl  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , aus  $\text{Si}_2\text{I}_6$  und  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , siedet bei  $250-253^0$ .

Triäthylsilicium-äthylester  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ , Sdep.  $153^0$ ; Diäthylsilicium-diaethylester  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , Sdep.  $155,8^0$ . Äthylsilicium-triäthylester  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , kampherartig riechende Flüssigkeit, Sdep.  $159^0$ . Diese drei Verbindungen entstehen durch Einwirkung von  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  auf Kieselsäureäthylester  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (S. 147).

Aus dem Triäthylsilicium-äthylester entsteht durch Essigsäureanhydrid der Essigester, welcher beim Verseifen mit Kali das dem Triäthylcarbinol in der Zusammensetzung entsprechende Triäthylsiliciumhydroxyd oder Triäthylsilicool  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si.OH}$  liefert.

Diäthylsiliciumdiaethylester geht mit Acetylchlorid in das Diäthylsiliciumchlorid  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ , Sdep.  $148^0$ , über, welches mit Wasser das dem Diaethylketon in der Zusammensetzung entsprechende Diäthylsiliciumoxyd  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}$  ergibt.

Der Äthylsilicium-triäthylester wird durch Acetylchlorid in das Äthylsiliciumtrichlorid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$  verwandelt, eine an der Luft rauchende, gegen  $100^0$  siedende Flüssigkeit, die mit Wasser in die der Propionsäure in der Zusammensetzung entsprechende Silicopropionsäure, Äthylkieselsäure  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO.OH}$  übergeht, ein amorphes, an der Luft verglimmendes Pulver, das mit der ihm entsprechenden Propionsäure nur die Eigenschaft theilt, eine Säure zu sein. Uebersichtlich zusammengestellt entsprechen sich:

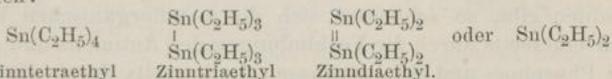


## 12. Alkylgermaniumverbindung.

Die Germaniumverbindungen bilden den Uebergang von den Silicium- zu den Zinnverbindungen: Germaniumäthyl  $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , aus  $\text{GeCl}_4$  und  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  erhalten, bildet eine lauchartig riechende Flüssigkeit vom Sdep.  $160^0$  (Cl. Winkler, J. pr. Ch. [2] 36, 204).

## 13. Alkylzinnverbindungen.

Ausser den gesättigten Verbindungen mit vier Alkylen, vermag das Zinn auch Verbindungen mit drei und zwei Alkylen auf ein Atom Zinn zu bilden:

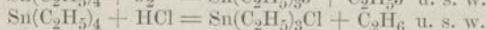
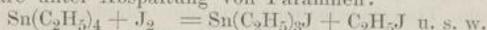


Die Alkylzinnverbindungen wurden von Löwig, Cahours, Ladenburg u. a. untersucht.

Die Reactionen, durch welche man das Zinn mit Alkylen verbindet, sind dieselben, die bei Arsen, Antimon und anderen Elementen zur An-

wendung kommen: 1) Einwirkung von Zinkalkylen auf  $\text{SnCl}_4$ ; so entstehen  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  und  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$ ; 2) Einwirkung von Jodalkylen auf Zinnnatrium (Zinn allein oder Zinnzink). Enthält die Legirung wenig Natrium, so entsteht vorwiegend  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2$ , enthält sie viel Natrium, so entsteht  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$ . Aus beiden primär gebildeten Jodiden nimmt Natrium das Jod heraus unter Bildung von  $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  und  $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ . Die beiden letzteren Verbindungen lassen sich durch Alkohol trennen, worin  $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$  unlöslich ist.

**Zinntetramethyl**  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ , Sdep.  $78^\circ$ , **Zinntetraethyl**  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , Sdep.  $181^\circ$ , spec. Gew. 1,187 bei  $23^\circ$ , sind farblose, ätherisch riechende Flüssigkeiten, unlöslich in Wasser. Durch Einwirkung der Halogene, z. B. Jod, werden die in den Zinnalkylen nicht so fest als in den Siliciumalkylen gebundenen Alkylreste schrittweise als Halogenalkyle abgespalten, ebenso wirkt Salzsäure unter Abspaltung von Paraffinen:



**Zinntriaethylchlorid**  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ , Sdep.  $208-210^\circ$ , spec. Gew. 1,428, **Zinntriaethyljodid**  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$ , Sdep.  $231^\circ$ , spec. Gew. 1,833 bei  $22^\circ$ . Aus beiden unangenehm riechenden, in Alkohol und Aether leicht löslichen Verbindungen entsteht mit feuchtem Silberoxyd oder Kalilauge: **Zinntriaethylhydroxyd**  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$ , Schmp.  $66^\circ$ , Sdep.  $272^\circ$ . Das Hydroxyd ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, besitzt eine stark alkalische Reaction und bildet mit Säuren Salze, z. B. **Zinntriaethylnitrat**  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}\cdot\text{NO}_2$ . Durch andauerndes Erhitzen geht es in **Zinntriaethyloxyd**  $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{O}$  über, eine ölige Flüssigkeit, die mit  $\text{H}_2\text{O}$  sogleich wieder das Hydroxyd bildet.

**Zinntriaethyl**  $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$  (s. o.), flüssig, riecht senfartig, siedet bei  $265-270^\circ$  unter geringer Zersetzung, unlöslich in Alkohol, verbindet sich mit O zu  $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{O}$ , mit  $\text{J}_2$  zu  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$ .

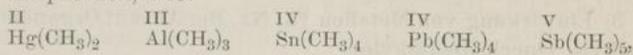
**Zinnbiaethyl**  $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  oder  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (s. o.) bildet ein dickes Oel, das sich beim Erhitzen in  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  und  $\text{Sn}$  zersetzt und sich mit O, sowie den Halogenen verbindet. **Zinnbiaethylchlorid**  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ , Schmp.  $85^\circ$ , Sdep.  $220^\circ$ . **Zinnbiaethyljodid**  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2$ , Schmp.  $44,5^\circ$ , Sdep.  $245^\circ$ . **Zinnbiaethyloxyd**  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , weisses unlösliches Pulver, das aus den entsprechenden Halogenverbindungen durch  $\text{NH}_3$  oder Alkali gefällt wird, sich im Ueberschuss der Alkalien löst und mit Säuren Salze bildet, z. B.  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{ONO})_2$ .

#### 14. Metallorganische Verbindungen.

Als metallorganische Verbindungen bezeichnet man die Verbindungen der Metalle mit einwerthigen Alkylen; Verbindungen mit den zweiwerthigen Alkylenen  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  konnten bis jetzt nicht erhalten werden. Da es keine scharfe Grenze zwischen Metallen und Metalloiden gibt, so schliessen sich die metallorganischen Verbindungen einerseits durch die Verbindungen des Antimons und Arsens an die Phosphor- und Stickstoffbasen, andererseits durch die Tellur- und Selenverbindungen an die Schwefelalkyle und Aether an, während die Bleiverbindungen sich den Zinnverbindungen und diese sich den Siliciumalkylen und den Kohlenwasserstoffen anreihen.

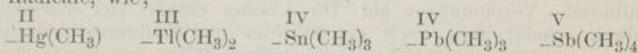
Es ist bemerkenswerth, dass von den Metallen fast nur diejenigen Alkylverbindungen zu bilden befähigt sind, welche sich, ihrer Stellung im periodischen System gemäss, an die electronegativen Metalloide anschliessen. In den drei grossen Perioden erstreckt sich daher diese Fähigkeit nur bis zu der Gruppe des Zinks (Zn, Cd, Hg) (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 275).

Diejenigen Verbindungen, welche der Maximalvalenz der Metalle entsprechen, wie:

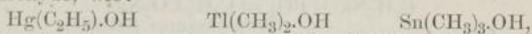


sind flüchtige Flüssigkeiten, welche meist unzersetzt in Dampfform übergehen; die Bestimmung ihrer Dampfdichte bietet daher ein sicheres Mittel, um die Moleculargrössen derselben und die Werthigkeit der Metalle festzustellen.

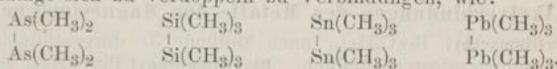
In hohem Grade bemerkenswerth ist das Verhalten der von den Molecülen durch Austritt einzelner Alkyle sich ableitenden metallorganischen Radicale, wie:



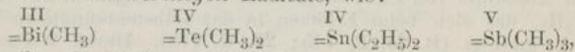
welche gleich allen anderen *einwerthigen* Radicalen nicht isolirbar sind. Sie gleichen in ihren Verbindungen durchaus den Alkalimetallen und bilden Hydroxyde, wie:



welche sich ähnlich wie die Aetzalkalien KOH und NaOH verhalten. Scheidet man die einwerthigen Radicale aus ihren Verbindungen ab, so sind einige befähigt sich zu verdoppeln zu Verbindungen, wie:



Die von den Grenzverbindungen durch Austritt von zwei Alkylen sich ableitenden *zweiwerthigen* Radicale, wie:



gleich in ihren Verbindungen (den Oxyden und Salzen) den zweiwerthigen Erdalkalimetallen oder den Metallen der Zinkgruppe. Gleich anderen zweiwerthigen Radicalen können einige derselben im freien Zustande auftreten. Als ungesättigte Molecüle aber sind sie in hohem Grade geneigt, direct zwei einwerthige Atome zu binden. Besonders deutlich zeigt sich der metallische Charakter in der Fähigkeit des Antimoniaethyls  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (S. 177), unter Entwicklung von Wasserstoff Salze zu bilden.

Schliesslich können die *dreiwerthigen* Radicale, wie  $\equiv\text{As}(\text{CH}_3)_2$ , welche, ähnlich dem Vinyl  $\text{C}_2\text{H}_3$ , auch einwerthig functioniren, dem Aluminium und die sog. Kakodylsäure  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{O}.\text{OH}$  (S. 176) dem Aluminiummetahydrat  $\text{AlO}.\text{OH}$  verglichen werden.

Es ergibt sich hieraus, dass die electronegativen Metalle durch schrittweise Bindung von Alkoholradicalen einen immer stärker ausgeprägten alkalisch-basischen Charakter gewinnen — ähnlich wie das auch bei den metalloiden Elementen (dem Schwefel, Phosphor, Arsen u. ä., vgl. S. 151, 173, 177) zur Geltung kommt.

Die ersten metallorganischen Verbindungen sind von Frank-

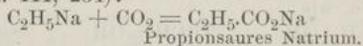
land dargestellt worden; besonders wichtig sind die Zinkalkyle, als Mittel leicht Alkoholradicale zu übertragen.

Bildungsweisen der Organometalle:

- 1) Einwirkung von Metallen (Mg, Zn, Hg) auf Jodalkyle.
- 2) Einwirkung von Metalllegirungen (Pb, Na) auf Jodalkyle (vgl. Bi-, Sb-, Sn-Alkylobildung).
- 3) Einwirkung von Metallen (K, Na, Be, Al) auf Organometalle (Zinkalkyle, Quecksilberalkyle).
- 4) Einwirkung von Metallchloriden (PbCl<sub>2</sub>) auf Organometalle (Zinkalkyle) (vgl. BCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub>, GeCl<sub>4</sub> auf Zinkalkyle).

#### A. Alkylverbindungen der Alkalimetalle.

Fügt man zu Zinkmethyl oder zu Zinkaethyl (S. 183) Kalium oder Natrium (Methode 3), so wird schon bei gewöhnlicher Temperatur Zink ausgeschieden und aus der erhaltenen Lösung scheiden sich in der Kälte krystallinische Verbindungen ab. Die Lösung enthält viel unverändertes Zinkalkyl, scheint aber auch die Natrium- und Kaliumverbindungen zu enthalten, wenigstens reagirt sie in einigen Fällen anders als die Zinkalkyle. So absorbt sie Kohlendioxyd unter Bildung von Salzen der Fettsäuren (Wanklyn, A. **111**, 234):



In freiem Zustande konnten jedoch diese leicht zersetzlichen Verbindungen nicht abgeschieden werden.

#### B. Alkylverbindungen der Metalle der Magnesiumgruppe.

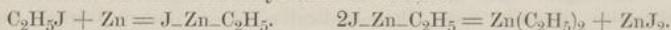
**Berylliumaethyl** Be(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, nach Methode 3) dargestellt, siedet bei 185—188° und ist selbstentzündlich. **Berylliumpropyl** Be(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, Sdep. 245°.

**Magnesiumaethyl** Mg(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Erwärmt man Magnesiumfeile mit Aethyljodid bei Abschluss von Luft, so entsteht zuerst *Magnesiumaethyljodid*: J-Mg-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, das sich beim Erhitzen in das selbstentzündliche Mg(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und MgJ<sub>2</sub> umsetzt (B. **25**, R. 745; **26**, R. 718). Durch Wasser werden Be(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und Mg(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> wie Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (s. d.) zerlegt.

#### C. Alkylzinkverbindungen.

Das Zinkmethyl und das Zinkaethyl wurden 1849 von Frankland entdeckt (A. **71**, 213; **85**, 329; **99**, 342). Die Zinkalkylverbindungen sind ihrer ausserordentlichen Reactionsfähigkeit wegen die wichtigsten Metallalkylverbindungen.

Bildungsweisen. 1) Bei der Einwirkung von Zink auf Jodalkyle bilden sich zunächst Alkylzinkjodide, die sich beim Erhitzen umsetzen in Zinkalkyl und Jodzink:



Erleichtert wird die Einwirkung durch vorheriges Anätzen der Zinkspähne, durch Anwendung von Zinknatrium oder Zinkkupfer. Zur Darstellung von Zinkaethyl verfährt man am bequemsten so, dass man Zinkspähne mit Jodaethyl übergiesst und etwas fertiges Zinkaethyl zusetzt.

Bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich alsdann die Bildung von  $J \cdot Zn \cdot C_2H_5$ , das sich in grossen durchsichtigen Krystallen abscheidet und durch Erhitzen im  $CO_2$ -Strom Zinkaethyl liefert (A. 152, 220; B. 26, R. 88).

2) Die Quecksilberalkyle setzen sich mit Zink unter Abscheidung von Hg zu Zinkalkylen um:



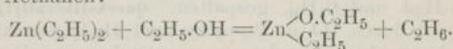
**Eigenschaften.** Die Zinkalkyle sind farblose, unangenehm riechende Flüssigkeiten, die an der Luft stark rauchen und sich leicht entzünden; sie dürfen daher nur in einer Kohlensäureatmosphäre gehandhabt werden. Auf der Haut verursachen sie schmerzhaft Brandwunden.

**Zinkmethyl**  $Zn(CH_3)_2$ , spec. Gew. 1,386 bei  $10^\circ$ , siedet bei  $46^\circ$ .  
**Zinkaethyl**  $Zn(C_2H_5)_2$ , spec. Gew. 1,182 bei  $18^\circ$ , siedet bei  $118^\circ$ . **Zinkpropyl**  $Zn(CH_2CH_2CH_3)_2$ , Sdep.  $146^\circ$ . **Zinkisopropyl**  $Zn(C_3H_7)_2$ , Sdep.  $136-137^\circ$  (B. 26, R. 380). **Zinkisobutyl**  $Zn(C_4H_9)_2$ , Sdep.  $165-167^\circ$  (A. 223, 168). **Zinkisoamyl**  $Zn(C_5H_{11})_2$  siedet bei  $210^\circ$  (A. 130, 122).

**Umwandlungen.** Die Zinkalkyle sind ausserordentlich reaktionsfähig. 1) Durch Wasser werden sie stürmisch zersetzt unter Bildung von Paraffinen und Zinkhydroxyd (s. Methan, Aethan S. 75, 76).

2) Bei langsamer Oxydation an der Luft wird Sauerstoff addirt unter Bildung von hyperoxyd-ähnlichen Verbindungen, wie  $(CH_3)_2ZnO_2$ , die leicht explodiren und aus Jodkalium Jod ausscheiden (B. 23, 394).

3) Mit Alkoholen reagieren die Zinkalkyle unter Bildung von Zinkalkoholat und Aethanen:



4) Durch die freien Halogene werden die Zinkalkyle, wie auch die anderen Metallalkyle, zersetzt:



5) Die Zinkalkyle setzen sich leicht um mit den Chloriden der Schwermetalle und der Metalloide, wobei die Alkylverbindungen der letzteren gebildet werden (S. 182).

6) Schwefeldioxyd wird von den Zinkalkylen absorbiert, unter Bildung von Zinksalzen der Sulfinsäuren (S. 154). 7) Stickoxyd löst sich in Zinkdiaethyl zu einer krystallinischen Verbindung, aus welcher durch Einwirkung von Wasser und  $CO_2$  das Zinksalz der sog. **Dinitraethylsäure**  $C_2H_5 \cdot N_2O_2H$  erhalten wird.

Besonders wichtig ist die Verwendung der Zinkalkyle: Zinkmethyl und Zinkaethyl zu kernsynthetischen Reaktionen:

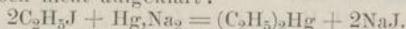
1) Beim Erhitzen mit Alkyljodiden auf höhere Temperatur entstehen Kohlenwasserstoffe (S. 76).

2) Durch Einwirkung von Zinkalkylen, beziehungsweise Zink und Jodalkylen auf Aldehyde, Säurechloride, Ketone, Ameisensäureester, Essigsäureester und chlorirte Aether entstehen Abkömmlinge von secundären, tertiären und primären Alkoholen, sowie von Ketonen, aus denen man diese Alkohole (S. 115, 116) und Ketone (S. 206) darstellen kann.

Dagegen erleiden Alkyloxyde und Alkylenoxyde durch Zinkalkyle keine Veränderung (B. 17, 1968).

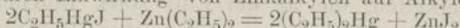
## D. Alkylquecksilberverbindungen.

Die Dialkylverbindungen entstehen 1) bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Alkyljodide unter Zusatz von Essigester. (Frankland, A. 130, 105, 109). Die Rolle, welche der Essigester bei der Reaction spielt, ist noch nicht aufgeklärt:

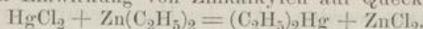


2) Durch Einwirkung von Cyankalium auf Alkylquecksilberjodide.

3) Durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Alkylquecksilberjodide:



4) Durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Quecksilberchlorid:



Eigenschaften. Die Dialkylverbindungen sind farblose, schwere Flüssigkeiten, von schwachem eigenthümlichem Geruch. Ihre Dämpfe wirken äusserst giftig. Durch Wasser, in dem sie wenig löslich sind, oder Luft erleiden sie keine Veränderung; beim Erhitzen sind sie leicht entzündlich. Quecksilbermethyl, *Mercurmethyl*  $Hg(CH_3)_2$ , spec. Gew. 3,069, Sdep. 95°. Quecksilberaethyl, *Mercuraethyl*  $Hg(C_2H_5)_2$ , spec. Gew. 2,44, Sdep. 159°, zerfällt bei 200° in Hg und Butan  $C_2H_5 \cdot C_2H_5$ .

Die Monalkylverbindungen entstehen: 1) Durch Einwirkung von Quecksilber auf Alkyljodide im Tageslicht:  $C_2H_5J + Hg = C_2H_5 \cdot Hg \cdot J$ .

2) Aus Dialkylquecksilberverbindungen a) durch Einwirkung von Halogenen, b) durch Halogenwasserstoffsäuren, c) durch Quecksilberchlorid.

Quecksilbermethyljodid  $CH_3HgJ$ , Schmp. 143°, glänzende in Wasser unlösliche Blättchen. Mit  $NO_3Ag$  behandelt, geht es in Methylquecksilbernitrat  $CH_3Hg \cdot ONO_2$  über. Quecksilberaethyljodid  $C_2H_5HgJ$  wird durch Sonnenlicht in  $HgJ$  und  $C_4H_{10}$  gespalten. Quecksilberallyljodid  $C_3H_5HgJ$ , Schmp. 135°, wird durch  $HJ$  in Propylen und  $HgJ_2$  verwandelt.

Die Hydroxyilverbindungen entstehen aus den Haloïdverbindungen durch feuchtes Silberoxyd:



Das Aethylquecksilberhydroxyd  $C_2H_5HgOH$  ist eine dicke, in Wasser und Alkohol lösliche Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirt und mit Säuren Salze bildet.

## E. Alkylverbindungen der Metalle der Aluminiumgruppe.

Die Alkylaluminiumverbindungen schliessen sich denen des Bors (S. 178) an, sie entstehen durch Einwirkung der Quecksilberalkyle auf Aluminiumfeile.

Aluminiumtrimethyl, Sdep. 130°, und Aluminiumtriaethyl  $Al(C_2H_5)_3$ , Sdep. 194°, sind farblose, selbstentzündliche Flüssigkeiten, die sich mit Wasser stürmisch in  $CH_4$  bzw.  $C_2H_6$  und Aluminiumoxydhydrat zersetzen. Ihre Dampfdichten scheinen mehr für die Formeln  $Al(C_2H_5)_3$  als  $Al_2(C_2H_5)_6$  zu sprechen (B. 22, 551; Z. phys. Ch. 3, 164).

Die Alkylverbindungen des dreiwertigen Galliums und Indiums sind noch nicht erhalten worden.

Vom Thallium sind nur die Diaethylverbindungen bekannt. Thalliumdiaethylchlorid  $Tl(C_2H_5)_2Cl$  bildet sich bei der Einwirkung von Zinkaethyl auf Thalliumchlorid. Durch doppelte Umsetzung mit Silbersalzen lassen sich aus ihm Thalliumdiaethyl-Salze darstellen, wie  $Tl(C_2H_5)_2O \cdot NO_2$ . Durch Umsetzung des Sulfates mit Baryumoxydhydrat erhält man Thallium-

diaethylhydroxyd  $Tl(C_2H_5)_2OH$ , das in Wasser leicht löslich ist, in glänzenden Nadeln krystallisiert und stark alkalisch reagiert.

### F. Alkylverbindungen des Bleis.

Die Alkylverbindungen des Bleis schliessen sich an die Zinnalkylverbindungen (S. 179) an, nur existiren keine Alkylderivate, die auf ein Atom Blei zwei Alkylreste enthielten, in denen das Blei, wie in den meisten anorganischen Bleiverbindungen zweierwerthig wäre.

Die Alkylbleiverbindungen entstehen: 1) Durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Chlorblei:  $Pb(C_2H_5)_4$ ; 2) durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Bleinatrium:  $Pb_2(C_2H_5)_6$ .

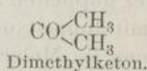
Bleitetramethyl  $Pb(CH_3)_4$ , Sdep. 110°. Bleitetraethyl  $Pb(C_2H_5)_4$ , *Plumb-aethyl*, und Bleitriaethyl, *Di-plumbhexaethyl*  $Pb_2(C_2H_5)_6$  sind ölige, nicht unzersetzt destillirende Flüssigkeiten.

Bleitriaethyljodid  $Pb(C_2H_5)_3J$  entsteht aus Bleitetraethyl und Bleitriaethyl mit Jod; es verwandelt sich mit feuchtem Silberoxyd in eine dicke, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, die stark alkalisch reagiert und mit Säuren Salze bildet. Das Bleitriaethylsulfat  $[Pb(C_2H_5)_3]_2SO_4$  ist in Wasser schwer löslich.

### 2. Aldehyde und 3. Ketone.

In der Einleitung zu den sauerstoffhaltigen Abkömmlingen der Methankohlenwasserstoffe wurden die engen genetischen Beziehungen entwickelt, die zwischen den primären Alkoholen, Aldehyden und Monocarbonsäuren einer- und den secundären Alkoholen und den Ketonen andererseits bestehen (S. 109).

Die Aldehyde und Ketone enthalten die *Carbonyl* genannte Gruppe CO, welche in den Ketonen mit zwei Alkylen, in den Aldehyden aber mit nur einem Alkyl und mit einem Wasserstoffatom verbunden ist:



Es findet hierdurch die Aehnlichkeit und die Verschiedenheit der Aldehyde und Ketone in ihrem Gesamtcharakter einen Ausdruck.

Aldehyde und Ketone lassen sich als Oxyde zweierwerthiger Radicale auffassen oder als Anhydride solcher *zweisäurigen Alkohole* oder *Glycole*, bei denen die beiden Hydroxylgruppen an ein und demselben end- oder mittelständigen Kohlenstoffatom stehen würden. Immer dann, wenn die Bildung derartiger

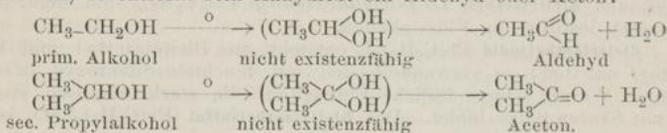
Dihydroxyverbindungen  $>C \begin{array}{l} \text{---} \text{O} \text{---} \text{H} \\ \text{---} \text{O} \text{---} \text{H} \end{array}$  zu erwarten wäre, tritt, mit vereinzelten Ausnahmen, unter Anhydridbildung, also Abspaltung von Wasser, doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff ein, es entsteht die Carbonylgruppe  $>C=O$ . Dagegen sind Aether

dieser zweisäurigen Alkohole existenzfähig, besonders diejenigen, als deren Anhydrid die Aldehyde zu betrachten sind. Diese Aether und Ester werden im Anschluss an die Aldehyde abgehandelt.

Gemeinsam sind den Aldehyden und Ketonen folgende Hauptbildungsweisen:

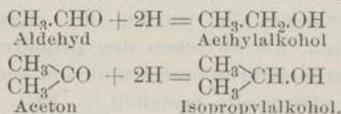
1) Oxydation der Alkohole, wobei die primären Alkohole Aldehyde, die secundären aber Ketone bilden (S. 112).

Bei der Oxydation schiebt sich ein Sauerstoffatom zwischen ein Wasserstoffatom und das Kohlenstoffatom, an dem die Hydroxylgruppe steht. Im Moment der Bildung spaltet der erwartete zweisäurige Alkohol Wasser ab, es entsteht sein Anhydrid: ein Aldehyd oder Keton:



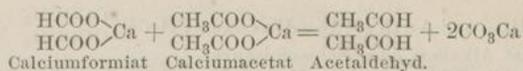
Durch weitere Oxydation gehen die Aldehyde in Säuren über, sie sind die *Wasserstoffverbindungen der Säureradical*, während die Ketone nur unter Zersetzung oxydirt werden können.

Andrerseits gehen die Aldehyde durch Addition von Wasserstoff in primäre, die Ketone aber in secundäre Alkohole über:

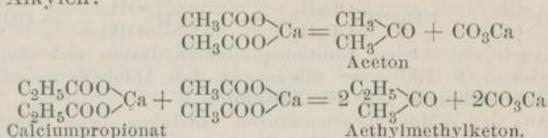


Man kann die Aldehyde und Ketone in Beziehung auf ihre Additionsfähigkeit von Wasserstoff mit den Verbindungen vergleichen, die doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthalten und ebenfalls unter Lösung der doppelten Bindung Wasserstoff addiren. Derartige Verbindungen mit doppelt (oder dreifach) unter einander gebundenen Kohlenstoffatomen im Molecül nennt man bekanntlich „*ungesättigte Kohlenstoffverbindungen*“ (S. 70) im engeren Sinn. Man kann diesen Begriff erweitern und auch diejenigen Kohlenstoffverbindungen als „*ungesättigte*“ auffassen, welche Atome anderer Elemente doppelt oder dreifach mit Kohlenstoff verbunden enthalten. Von diesem Gesichtspunkt aus sind die Aldehyde und die Ketone ungesättigte Verbindungen (S. 28) und in der That beruhen die meisten Reactionen beider Körperklassen auf der Additionsfähigkeit der ungesättigten Carbonylgruppe.

2) Trockene Destillation eines Gemenges der Calcium- oder besser der Baryumsalze zweier einbasischer Fettsäuren. Wenn hierbei die eine Säure Ameisensäure ist, so entstehen Aldehyde; durch den Wasserstoff des Formiates wird die Säure reducirt:



In allen anderen Fällen werden Ketone gebildet, und zwar einfache mit zwei gleichen Alkylen oder gemischte mit zwei ungleichen Alkylen:



## 2A. Aldehyde der Grenzreihe, Paraffinaldehyde $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}$ .

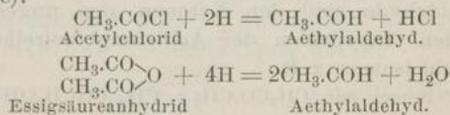
Die Aldehyde zeigen in ihren Eigenschaften eine ähnliche Abstufung wie die Alkohole. Die niederen Glieder sind flüchtige, in Wasser lösliche Flüssigkeiten, von eigenthümlichem Geruch, die höheren sind dagegen fest, in Wasser unlöslich und nicht mehr unzersetzt destillirbar; im Allgemeinen sind sie flüchtiger und in Wasser schwerer löslich als die Alkohole. In chemischer Beziehung sind die Aldehyde neutrale Körper.

Bildungsweisen: 1) Durch Oxydation der primären Alkohole, wobei die  $-\text{CH}_2\text{OH}$  Gruppe in die  $-\text{CHO}$  Gruppe übergeht (S. 186).

Diese Oxydation kann durch den Luftsauerstoff bei Gegenwart von Platinschwamm, durch Kaliumdichromat oder  $\text{MnO}_2$  und verdünnte Schwefelsäure (B. 5, 699) ausgeführt werden. Ebenso wirkt Chlor zunächst oxydirend auf primäre Alkohole, alsdann werden die Alkylgruppen der entstandenen Aldehyde chlorirt.

2) Durch Erhitzen der Calciumsalze der Fettsäuren mit Calciumformiat, eine Operation, die man bei schwer flüchtigen Aldehyden im luftverdünnten Raum ausführt (S. 55). (B. 13, 1413.)

3) Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam) auf die Chloride der Säureradiale oder ihre Oxyde (die Säureanhydride):



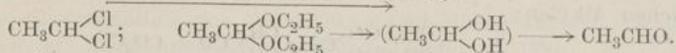
Den Bildungsweisen 2) und 3) entsprechend können die Aldehyde als *Wasserstoffverbindungen* der *Säureradiale* betrachtet werden.

4) Aus den sog. Aldehydchloriden durch Erhitzen mit Wasser oder mit Wasser und Bleioxyd.

5) Aus den aether- und esterartigen Verbindungen, wie Acetal

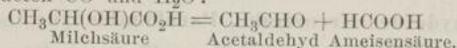
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  und Aethylidendiäcetat  $\text{CH}_3\text{CH} \begin{matrix} \nearrow \text{OCOCH}_3 \\ \searrow \text{OCOCH}_3 \end{matrix}$  durch Verseifen mittelst Alkalien oder Schwefelsäure.

Nach den Bildungsweisen 4) und 5) sollten zunächst Dihydroxyverbindungen entstehen, *Glycole*, allein dieselben gehen sofort unter Abspaltung von Wasser in Aldehyde über (S. 186):



6) Auch aus vielen Additionsproducten lassen sich die Aldehyde wieder gewinnen (S. 190), vor allem aus den Aldehydammoniaken und den Doppelverbindungen mit Alkalidisulfiten.

7) Aus den  $\alpha$ -Monoxycarbonsäuren entstehen beim Behandeln mit Schwefelsäure Aldehyde unter Abspaltung von Ameisensäure oder deren Zersetzungsproducten CO und  $\text{H}_2\text{O}$ :



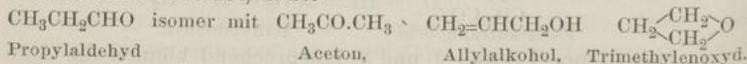
*Anhang.* Aldehyde entstehen häufig als Spaltungsproducte bei der Oxydation verwickelt zusammengesetzter Kohlenstoffverbindungen, wie der Eiweissstoffe, durch Oxydation mit  $\text{MnO}_2$  und verdünnter Schwefelsäure oder mittelst Chromsäurelösung.

*Nomenclatur und Isomerie.* Empirisch unterscheiden sich die Aldehyde von den Alkoholen durch einen Mindergehalt von 2H, daher auch ihr von Liebig gebildeter Name, zusammengezogen aus *Alkoholdehydogenatus*, z. B. *Aethylaldehyd*, *Propionaldehyd* u. s. w. Ihre nahen Beziehungen zu den Säuren finden auch in den von letzteren abgeleiteten Benennungen Ausdruck, wie *Acetaldehyd*, *Propionaldehyd* u. s. w.

Nach der „Genfer Nomenclatur“ sind die Namen der Aldehyde aus den Namen der entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe durch Anhängung der Silbe „al“ zu bilden, also Aethyl- oder Acetaldehyd = [*Aethanal*] (S. 48).

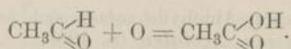
Da jedem primären Alkohol ein Aldehyd entspricht, so ist die Zahl der isomeren Aldehyde von bestimmtem Kohlenstoffgehalt gleich der Zahl der denkbaren primären Alkohole von demselben Kohlenstoffgehalt (S. 111).

Die Aldehyde sind den Ketonen, den ungesättigten Allylalkoholen, den Anhydriden der Aethylglycolreihe mit gleicher Kohlenstoffzahl isomer, z. B.:



Umwandlungen der Aldehyde: A. *Reactionen, bei denen der Kohlenstoffkern der Aldehyde derselbe bleibt.*

1) Durch Oxydation gehen die Aldehyde in Monocarbonsäuren von gleich grossem Kohlenstoffgehalt über. Die Aldehyde sind kräftige Reduktionsmittel:

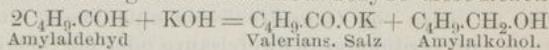


Die leichte Oxydirbarkeit der Aldehyde veranlasst einige für die Erkennung und den Nachweis der Aldehyde wichtige Reactionen: Aus schwach ammoniakalischer Silbernitratlösung scheidet Aldehyd einen Silber- spiegel ab. Auch alkalische Kupferlösungen werden reducirt.

Ferner rüthen Aldehydlösungen eine durch schweflige Säure ent- färbte Fuchsinlösung. Aldehyde bewirken in einer Lösung von Diazo- benzolsulfosäure in Natronlauge bei Zusatz von Natriumamalgam eine violettrothe Färbung. (Ueber Ausnahmen einer- und Ausdehnung dieser Reactionen andererseits vgl. B. 14, 675, 791, 1848; 15, 1635, 1828; 16, 657; 17, R. 385).

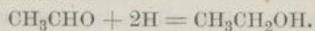
Leitet man durch die heisse Lösung eines Aldehydes (wie Paraldehyd) in alkoholischem Kali Sauerstoff oder Luft, so nimmt man im Dunkeln ein deutliches Leuchten wahr; in gleicher Weise verhalten sich viele Aldehyd- derivate, wie auch Traubenzucker (B. 10, 321).

2) Durch Alkalien werden die meisten Aldehyde verharzt; einige werden durch alkoh. Alkalilösungen in Säuren und Alkohole verwandelt (besonders zeigen aromatische Aldehyde diese Reaction):

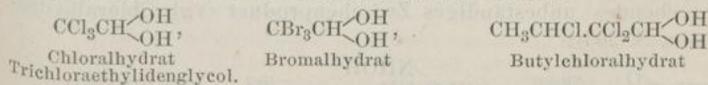


Auf der leichten Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoff- bindung der Aldehyde beruht eine grosse Anzahl von Additions- reactionen, die theilweise von einer Abspaltung von Wasser un- mittelbar gefolgt sind.

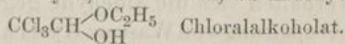
3) Durch Addition von nascirendem Wasserstoff gehen die Aldehyde in die *primären Alkohole* über (S. 115), aus denen sie durch Oxydation entstehen:



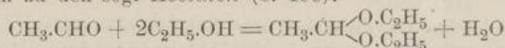
4) Verhalten der Aldehyde gegen Wasser und gegen Alkohole. a) Mit Wasser vereinigen sich die Aldehyde für ge- wöhnlich nicht (vgl. Seite 193  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ ), jedoch vermögen dies die polyhalogensubstituirten Aldehyde, wie *Chloral*, *Bromal*, *Butylchloral* (S. 197), welche mit Wasser leicht spaltbare Hydrate liefern, Vertreter der zweisäurigen Alkohole oder Glycole, deren beide Hydroxyl- gruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen:



b) Mit Alkoholen vereinigen sich additionell ebenfalls nur die poly- halogensubstituirten Aldehyde, wie Chloral, zu Aldehydalkoholaten:



c) Die gewöhnlichen Aldehyde setzen sich bei 100° mit den Alkoholen leicht um zu den sog. *Acetalen* (S. 198):

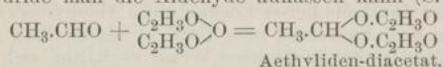


Acetal od. Aethyliden-diaethylaether.

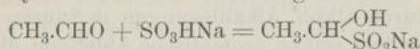
5) Verhalten der Aldehyde gegen Schwefelwasserstoff und Mercaptane: a) Mit *Schwefelwasserstoff* und Salzsäure gehen die Aldehyde in *Trithioaldehyde* über.

b) Mit *geschwefelten Alkoholen* oder *Mercaptanen* erfolgt eine Acetalbildung erst unter dem Einfluss von Salzsäure (S. 201).

6) Mit Säureanhydriden vereinigen sich die Aldehyde zu Estern der in freiem Zustand unbeständigen zweisäurigen Alkohole oder Glycole, als deren Anhydride man die Aldehyde auffassen kann (S. 186):



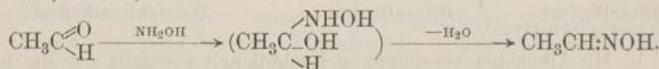
7) Mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigen sich die Aldehyde zu krystallinischen Verbindungen:



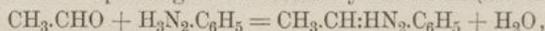
welche als Salze von *Oxysulfosäuren* aufzufassen sind. Durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Sodalösung werden aus diesen Salzen wieder die Aldehyde abgeschieden. Es beruht hierauf ein Verfahren zur Reinigung der Aldehyde und zur Trennung von anderen Körpern.

8) Verhalten der Aldehyde gegen Ammoniak, Hydroxylamin und Phenylhydrazin ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ ). a) Mit Ammoniak vereinigen sich viele Aldehyde zu krystallinischen Verbindungen, welche Aldehydammoniake genannt werden. Dieselben sind in Wasser leicht löslich, nicht aber in Aether, und werden daher aus der ätherischen Lösung der Aldehyde durch  $\text{NH}_3$ -Gas krystallinisch gefällt. Sie sind ziemlich unbeständig und werden durch verdünnte Säuren wieder in ihre Componenten gespalten. Beim Erhitzen der Aldehydammoniake entstehen Pyridinbasen.

b) Mit *Hydroxylamin* vereinigen sich die Aldehyde unter Abspaltung von Wasser zu einem sog. *Aldoxim* (V. Meyer, B. 15, 2778). Offenbar entsteht auch hier zunächst ein dem Aldehydammoniak entsprechendes unbeständiges Zwischenproduct (vgl. Chloralhydroxylamin, S. 203):



c) Ebenso verhalten sich die Aldehyde gegen *Phenylhydrazin*, es entstehen unter Abspaltung von Wasser: *Hydrazone* (E. Fischer):

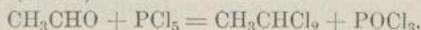


welche zur Charakterisirung und Erkennung der Aldehyde dienen können. Durch Kochen mit Säuren zerfallen Aldoxime und Hydraxone unter Wasseraufnahme in ihre Generatoren. Durch Reduction gehen sie in primäre Amine über (S. 162).

d) Wie Phenylhydrazin verhalten sich auch p-Amido-dimethylanilin (B. 17, 2939) und andere aromatische Basen (Schiff, B. 25, 2020) gegen Aldehyde.

9) Durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Aldehyde entstehen Verbindungen, aus denen durch Wasser Oxyalkylphosphinsäuren, wie  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{PO}(\text{OH})_2$  gebildet worden (B. 18, R. 111).

10) Mittelst Phosphorpentachlorid und Phosphortrichloriddibromid kann man den Aldehydsauerstoff durch Chlor oder Brom ersetzen und so Dichloride und Dibromide bereiten, welche die beiden Halogenatome an einem endständigen Kohlenstoffatom enthalten (S. 101):



11) Durch Chlor und Brom, sowie Jod und Jodsäure, werden die Wasserstoffatome der Alkylgruppen der Aldehyde substituiert.

12) Die Anfangsglieder der homologen Reihe der Aldehyde polymerisiren sich leicht. Die Polymerisation der Aldehyde und der Thialdehyde beruht auf einer Verkettung mehrerer Aldehydradicale ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$ ) mittelst der Sauerstoff- oder Schwefelatome (A. 203, 44), eine Erscheinung, die bei dem Formaldehyd und dem Acetaldehyd eingehend besprochen werden wird (S. 193, 194).

#### B. Kernsynthetische Reactionen der Aldehyde.

1) Aldolcondensation. Zwei (oder mehr) Aldehydmolecüle vermögen sich unter den geeigneten Bedingungen durch Kohlenstoffbindung zu verketteten. Es entstehen Aldehydalkohole z. B. aus Acetaldehyd: *Aldol* (Würtz) oder  $\beta$ -Oxybutyraldehyd  $\text{CH}_3\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{CHO}$  (s. d.).

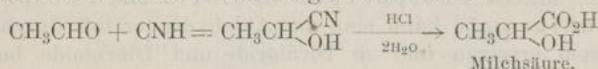
In derselben Weise vermögen sich Aldehyd oder Chloral und Aceton (S. 217), Aldehyd und Malonsäureester u. a. m. miteinander zu verbinden, nur gehen fast immer die zunächst entstandenen Oxyverbindungen unter Abspaltung von Wasser in ungesättigte Körper über: Aldol in *Crotonaldehyd*  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CHO}$ .

Derartige Kernsynthesen bezeichnet man häufig als **Condensationsreactionen**. Als Mittel zur Herbeiführung einer Condensationsreaction dienen Mineralsäuren, Chlorzink, Alkalilauge, Natriumacetatlösung u. a. m. Wir werden Condensationsreactionen, bei denen ein aliphatischer Aldehyd als einer der Generatoren eine Rolle spielt, noch mehrfach begegnen. Besonders hat man nach einer von Perkin sen. bei den aromatischen Aldehyden entdeckten Reaction Aldehyd und Essigsäure, sowie Monoalkylessigsäuren zu ungesättigten Monocarbonsäuren miteinander zu vereinigen ver-

mocht, s. *Nonylensäure*. In ähnlicher Weise verbinden sich Aldehyde mit Bernsteinsäure zu  $\gamma$ -Lactoncarbonsäuren, den *Paraconsäuren* (s. d.).

2) Aldehyde vermögen sich mit Zinkalkylen unter Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoffbindung zu vereinigen. Durch Einwirkung von Wasser auf das Additionsproduct entsteht ein secundärer Alkohol (S. 116).

3a) Die Aldehyde vereinigen sich mit Cyanwasserstoffsäure zu *Oxycyaniden* oder *Cyanhydrinen*, den *Nitrilen* von  $\alpha$ -*Oxysäuren* (s. d.), welche im Anschluss an die  $\alpha$ -*Oxysäuren* abgehandelt werden, die man mittelst Salzsäure daraus gewinnen kann:



b) Mit Cyanammonium vereinigen sich die Aldehyde unter Abspaltung von Wasser zu den *Nitrilen* von  $\alpha$ -*Amidosäuren*, wie  $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{CN} \end{array}$ , aus denen man mit Salzsäure die Amidosäuren (s. d.) gewinnt. Dieselben *Amidonitrile* entstehen mit CNH aus den Aldehydammoniaken und mit  $\text{NH}_3$  aus den Oxycyaniden. Cyanide von  $\alpha$ -Anilido- und  $\alpha$ -Phenylhydrazidsäuren entstehen durch Anlagerung von Blausäure an die *aliphatischen Aldehydaniline* und *Aldehydphenylhydrazone* (B. 25, 2020).

**Formaldehyd, Methylaldehyd [Methanal]**  $\text{H.C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$  von A. W.

Hofmann entdeckt und bis vor kurzem nur in wässriger Lösung und in Dampfform bekannt, lässt sich, wie Kekulé zeigte, durch starke Abkühlung zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten, die bei etwa  $-21^\circ$  siedet und bei  $-80^\circ$  das spec. Gew. 0,9172, bei  $-20^\circ$  das spec. Gew. 0,8153 besitzt. Bei  $-20^\circ$  verwandelt sich der verflüssigte Formaldehyd langsam, bei gewöhnlicher Temperatur rasch und unter knatterndem Geräusch in *Trioxymethylen*  $(\text{CH}_2\text{O})_3$  (B. 25, 2435) — eine schon vor dem einfachen Formaldehyd bekannt gewordene polymere Modification — das beim Erhitzen in Molecüle des einfachen Formaldehydes zerfällt. Der Formaldehyd besitzt einen stechenden, durchdringenden Geruch.

**Bildungsweisen:** 1) Formaldehyd entsteht, wenn man die Dämpfe von *Methylalkohol* mit Luft gemengt über eine glühende Platinspirale oder ein glühendes Kupferdrahtnetz leitet (J. pr. Ch. 33, 321; B. 19, 2133; 20, 144; A. 243, 335); auch bei Einwirkung von Chlor und Brom auf Methylalkohol (B. 26, 268). 2) In kleiner Menge bei der Destillation von *Calciumformiat*. 3) Beim Erwärmen von *Methylal*  $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$  (S. 199) mit Schwefelsäure (B. 19, 1841).

Technisch wird der Formaldehyd in der Fabrik von Mercklin und Lösekann in Seelze bei Hannover nach einem nicht genauer bekannten Verfahren bereitet und seine Lösung sammt zahlreichen Formaldehyd-

abkömm  
Formal  
1333; 2  
heit von  
mit Acet  
licher V

centrirte

dem flü

thyleng

den Pol

stimmur

Werthe

(s. o.) c

dem sog

formal

T

entdeck

heitlich

lichkeit

nische M

Formald

jodid, s

Erhitzen

F

die Besti

auf 130

a

Spur co

D

mit dem

E

stehen,

-bromi

Chlorwa

Sdep. 10

A

CHO, e

alkohol

4) Aeth

Milchsä

und en

Holzko

G

Jahrhun

mit Brau

Aldehyd

suchung

Rieh

abkömmlingen in den Handel gebracht. Man bestimmt den Gehalt an Formaldehyd durch Umwandlung in *Hexamethylenamin*  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  (B. 16, 1333; 22, 1565, 1929; 26, R. 415). Der Formaldehyd vermag sich bei Anwesenheit von Aetzkalk zu  $\alpha$ -Acrose oder (d+l) Fructose (s. d.) zu condensiren; mit Acetaldehyd zu *Pentaerythrit* (s. d.)  $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$  (B. 26, R. 713). In ähnlicher Weise condensirt sich Formaldehyd mit ketonartigen Verbindungen.

*Die polymeren Modificationen des Formaldehyds.* Die concentrirte wässrige Lösung des Formaldehyds enthält wahrscheinlich, ausser dem flüchtigen  $\text{CH}_2\text{O}$ , noch das Hydrat  $\text{CH}_2\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$  d. h. das *hypoth. Methylenglycol* und nicht flüchtige *Polyhydrate*, wie  $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{OH})_2$ , welche den Polyaethylenglycolen entsprechen (s. d.). Die Moleculargewichtsbestimmung der Lösung nach Raoult (S. 19) ergibt daher wechselnde Werthe (B. 21, 3503; 22, 472). Beim völligen Eindampfen der Lösung (s. o.) condensiren sich die Hydrate zu dem festen Anhydrid  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ , dem sog. Paraformaldehyd, der in Wasser löslich ist, vielleicht Di-formaldehyd  $(\text{CH}_2\text{O})_2$ .

*Trioxymethylen*  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  oder *Metaformaldehyd*, von Butlerow entdeckt, unterscheidet sich von dem sog. Paraformaldehyd, dessen Einheitlichkeit übrigens noch nicht sicher festgestellt ist, durch seine Unlöslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether. Es bildet eine undeutlich krystallinische Masse und schmilzt bei  $171-172^\circ$ . Es entsteht aus dem einfachen Formaldehyd (s. d.), ferner durch Einwirkung von  $\text{Ag}_2\text{O}$  auf *Methylenjodid*, aus *Methylendiacetat* und  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$ , aus *Glycolsäure* beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure.

Beim Erhitzen für sich geht es in einfachen Formaldehyd über, wie die Bestimmung seiner Dampfdichte zeigt. Auch beim Erhitzen mit Wasser auf  $130^\circ$  liefert es eine Lösung von Formaldehyd.

$\alpha$ -*Trioxymethylen*  $(\text{CH}_2\text{O})_3$ , aus trockenem *Trioxymethylen* mit einer Spur concentrirter  $\text{SO}_4\text{H}_2$  bei  $115^\circ$ , Schmp.  $60-61^\circ$  (B. 17, R. 566).

Die polymeren Modificationen des Formaldehydes sind noch nicht mit dem Erfolg untersucht, wie die polymeren Acetaldehyde.

Einige Methylenderivate, die zum Formaldehyd in naher Beziehung stehen, sind schon früher abgehandelt worden: Methylenchlorid, -bromid, -jodid (S. 102). Hier seien noch die Einwirkungsproducte von Chlorwasserstoff auf Formaldehyd erwähnt: *Chlormethylalkohol*  $\text{CH}_2\text{Cl}(\text{OH})$ , Sdep.  $160-170^\circ$  und *Oxychlormethyläther*  $\text{CH}_2\text{Cl}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH})$  (B. 25, R. 92).

**Aethylaldehyd, Acetaldehyd, Aethylidenoxyd** [*Aethanal*]  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen aus: 1) Aethylalkohol, 2) Calciumacetat, 3) Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, 4) Aethylidenchlorid, 5) Acetal und Aethylidendiacetat und 6) aus Milchsäure. Er findet sich im Vorlauf bei der Spiritusrectification und entsteht durch Oxydation von Alkohol beim Filtriren über Holzkohle (S. 125).

Geschichte. Schon Scheele beobachtete Ende des vorigen Jahrhunderts die Bildung des Aldehydes bei der Oxydation des Alkohols mit Braunstein und Schwefelsäure. Aber erst Döbereiner isolirte den Aldehyd in Form von Aldehydammoniak, das er Liebig zur Untersuchung übergab, der nunmehr die Zusammensetzung des Aldehyds und

sein Verhältniss zum Alkohol feststellte; er führte den Namen *Al(kohol)-dehyd(rogenatus)* in die Wissenschaft ein (A. 14, 133; 22, 273; 25, 17). Der gewöhnliche Aldehyd polymerisirt sich leicht zu flüssigem Paraldehyd, den Fehling, und festem Metaldehyd, den Liebig zuerst beobachtete. Kekulé und Zincke stellten die Bildungsbedingungen der Aldehydmodifikationen fest und brachten Klarheit in diese verwickelten Reactionsverhältnisse (A. 162, 125).

Darstellung. Kaliumbichromat (3 Th.) wird mit Wasser (12 Th.) übergossen und unter Kühlung allmählich ein Gemenge von conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (4 Th.) und 90 pctigem Alkohol (3 Th.) zugesetzt. Der beim Destilliren erhaltene Aldehyd wird aus ätherischer Lösung mit  $\text{NH}_3$  als Aldehydammoniak ausgeschieden, aus diesem durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und durch Leiten der Dämpfe über  $\text{CaCl}_2$  entwässert.

Aethylaldehyd ist eine bewegliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die bei  $20,8^\circ$  siedet; spec. Gew. 0,8009 bei  $0^\circ$ . Er mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Aether und Alkohol. Er wird technisch bereitet, um *Paraldehyd* und *Chinadin* (s. d.) daraus zu gewinnen.

*Polymere Aldehyde.* Durch geringe Mengen von Säuren ( $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ) oder Salzen ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$  u. s. w.) verwandelt sich Aldehyd bei gewöhnlicher Temperatur in Paraldehyd ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ )<sub>3</sub>; besonders schnell erfolgt die Umwandlung, unter Erwärmung und Contraction, wenn man zu Aldehyd einen Tropfen Schwefelsäure hinzufügt. Der Paraldehyd ist eine farblose bei  $124^\circ$  siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,9943 bei  $20^\circ$ . Er löst sich in etwa 12 Volum Wasser, und zwar in der Kälte leichter als in der Wärme, was auf die Bildung eines Hydrates hinweist. Die Dampfdichte entspricht der Formel  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Als Schlafmittel findet der Paraldehyd medicinische Verwendung. Destillirt man den Paraldehyd mit etwas Schwefelsäure, so geht gewöhnlicher Aldehyd über.

*Metaldehyd* ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ )<sub>3</sub> bildet sich bei Einwirkung derselben Reagentien auf gew. Aldehyd bei Temperaturen unter  $0^\circ$ . Er ist ein weisser krystallinischer Körper, der in Wasser unlöslich ist, in heissem Alkohol und Aether aber sich leicht löst. Beim Erhitzen sublimirt er bei  $112$ – $115^\circ$ , ohne vorher zu schmelzen, unter theilweiser Zersetzung in gew. Aldehyd; erhitzt man ihn im zugeschmolzenen Rohr, so ist die Umsetzung eine vollständige. Mehrere Tage einer Temperatur von  $60$ – $65^\circ$  ausgesetzt, geht Metaldehyd in Aldehyd und Paraldehyd über (B. 26, R. 775).

Nach der Dampfdichtebestimmung und der Schmelzpunktserniedrigung ihrer Phenollösung kommt beiden Aldehydmodifikationen die Formel ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ )<sub>3</sub> zu. Chemisches Verhalten, Lichtbrechungsvermögen (S. 58) und spezifisches Volum sprechen dafür, dass in ihnen der Sauerstoff einfach an Kohlenstoff gebunden ist, also die drei Sauerstoffatome die drei Aethylidengruppen verketten zu einem sechsgliedrigen Ring:  $\text{CH}_3\text{CH} \begin{matrix} \text{O} \text{---} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{O} \text{---} \text{CH}(\text{CH}_3) \end{matrix} \text{O}$  (B. 24, 650; 25, 3316; 26, R. 185). Man kann sie betrachten als cyclische Aether des Aethylidenglycols, dessen Anhydrid der Aethylaldehyd ist. Paraldehyd und Metaldehyd scheinen structurerentisch zu sein. Ueber die Möglichkeit, die Verschiedenheit auf stereochemische Verhältnisse zurückzuführen, vgl. die polymeren *Thialdehyde* (S. 200).

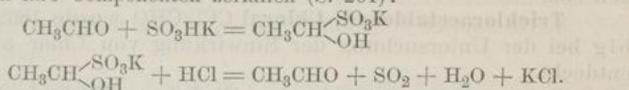
hyd).  
säure.  
spiegel  
2) Dure  
Wassers  
bindet  
zu Thio  
Essigsäure  
7) Beim  
Alkalibi  
aethylid  
mit Säur

Paralde  
8) Mit  
Acetald  
 $\text{PCl}_5$  w  
chlorid  
hyd un  
der Gäl  
(S. 186)  
2) dure  
Fettsäur

Propyl  
n-But  
Isobut  
n-Val  
Isoval  
Methyl  
Trimethyl  
n-Cap  
Methyl  
Isobut  
öcanth  
Capri  
Lauri  
Myris  
Palmi  
Steari

I  
bestimm

Verhalten von Acetaldehyd (Paraldehyd und Metaldehyd). 1) An der Luft oxydirt sich der Acetaldehyd langsam zu *Essigsäure*. Aus einer ammoniakalischen Silberlösung scheidet er einen Silberspiegel aus. Paraldehyd und Metaldehyd reduciren Silberlösung nicht. 2) Durch Alkalien geht er in Aldehydharz über. 3) Durch nascirenden Wasserstoff wird er in *Aethylalkohol* übergeführt. 4) Mit Alkohol verbindet sich der Aldehyd zu *Acetal* (S. 199). 5) Mit  $H_2S$  verbindet er sich zu *Thialdehyd* (S. 199), mit Mercaptanen zu *Mercaptalen* (S. 201). 6) Mit Essigsäureanhydrid vereinigt er sich zu *Aethylidendiacetat* (S. 199). 7) Beim Schütteln von Aldehyd mit einer sehr concentrirten Lösung von Alkalibisulfit scheiden sich krystallinische Verbindungen aus, wie *oxyaethylidensulfosaures Kalium*:  $CH_3CH(OH)SO_3K$ , die beim Erwärmen mit Säuren in ihre Componenten zerfallen (S. 201):



Paraldehyd und Metaldehyd verbinden sich nicht mit Alkalibisulfiten. 8) Mit Ammoniak, Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagirt nur der Acetaldehyd, aber nicht der Paraldehyd und Metaldehyd. 9) Durch  $PCl_5$  werden Acetaldehyd, Paraldehyd und Metaldehyd in Aethylidenchlorid (S. 101) umgewandelt.

Ueber die Condensation des Aldehydes zu *Aldol*, *Crotonaldehyd* und anderen Verbindungen s. S. 191.

Mit Blausäure vereinigt sich der Aldehyd (S. 192) zu dem Nitril der Gährungsmilchsäure, deren Synthese auf diesem Weg erreicht wurde.

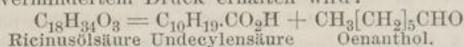
**Die Homologen des Form- und Acetaldehydes** werden entweder (S. 186) 1) durch Oxydation der entsprechenden primären Alkohole oder 2) durch Destillation der Calcium- oder Baryumsalze der entsprechenden Fettsäuren, gemischt mit Calcium- oder Baryumformiat, bereitet.

Name	Formel	Schmp.	Sdep.
<i>Propylaldehyd</i> [ <i>Propanal</i> ] . . . . .	$CH_3CH_2CHO$	—	49 <sup>0</sup>
<i>n-Butylaldehyd</i> [ <i>Butanal</i> ] . . . . .	$CH_3[CH_2]_2CHO$	—	75 <sup>0</sup>
<i>Isobutylaldehyd</i> [ <i>Methylpropanal</i> ] . . . . .	$(CH_3)_2CH.CHO$	—	61 <sup>0</sup>
<i>n-Valeraldehyd</i> [ <i>Pentanal</i> ] . . . . .	$CH_3[CH_2]_3CHO$	—	103 <sup>0</sup>
<i>Isovaleraldehyd</i> [ <i>2-Methylbutanal</i> (4)] . . . . .	$C_5H_{10}CHO$	—	92 <sup>0</sup>
<i>Methyläthyl-acetaldehyd</i> . . . . .	$C_4H_8CHO$	—	91 <sup>0</sup>
<i>Trimethyl-acetaldehyd</i> (B. 24, R. 898) . . . . .	$(CH_3)_3C.CHO$	—	74 <sup>0</sup>
<i>n-Capronaldehyd</i> . . . . .	$CH_3[CH_2]_4CHO$	—	128 <sup>0</sup>
<i>Methyl-n-propyl-acetaldehyd</i> . . . . .	$C_5H_{10}CHO$	—	116 <sup>0</sup>
<i>Isobutyl-acetaldehyd</i> . . . . .	$C_5H_{10}CHO$	—	121 <sup>0</sup>
<i>Önanthaldehyd</i> , <i>Önanthol</i> . . . . .	$CH_3[CH_2]_5CHO$	—	155 <sup>0</sup>
<i>Caprinaldehyd</i> $C_{10}H_{20}O$ . . . . .	$CH_3[CH_2]_6CHO$	—	(106 <sup>0</sup> )
<i>Laurinaldehyd</i> $C_{12}H_{24}O$ . . . . .	$CH_3[CH_2]_{10}CHO$	44,5 <sup>0</sup>	(142 <sup>0</sup> )
<i>Myristinaldehyd</i> $C_{14}H_{28}O$ . . . . .	$CH_3[CH_2]_{12}CHO$	52,5 <sup>0</sup>	(168 <sup>0</sup> )
<i>Palmitinaldehyd</i> $C_{16}H_{32}O$ . . . . .	$CH_3[CH_2]_{14}CHO$	58,5 <sup>0</sup>	(192 <sup>0</sup> )
<i>Stearinaldehyd</i> $C_{18}H_{34}O$ . . . . .	$CH_3[CH_2]_{16}CHO$	63,5 <sup>0</sup>	(212 <sup>0</sup> )

Die eingeklammerten Siedepunkte sind unter vermindertem Druck bestimmt, und zwar Nr. 12 bei 15 mm, die übrigen bei 22 mm.

Vom Propylaldehyd leitet sich der Parapropylaldehyd, Sdep. 169 bis 170°, und der Metapropylaldehyd, Schmp. 180° ab, die durch Einwirkung von HCl entstehen.

Am leichtesten ist der Oenanthaldehyd, das Oenanthol (*oīnos*, Wein), zugänglich, der neben Undecylensäure bei der Destillation der Ricinusöl-säure unter vermindertem Druck erhalten wird:

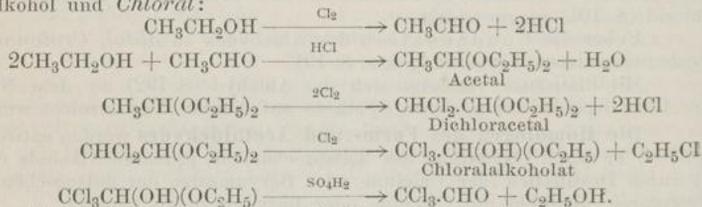


### 1. Halogensubstituirte Grenzaldehyde.

Der wichtigste halogensubstituirte Aldehyd ist das Chloral, der Trichloracetaldehyd, der deshalb zuerst abgehandelt werden soll.

**Trichloracetaldehyd, Chloral**  $\text{CCl}_3\cdot\text{CHO}$  wurde 1832 von Liebig bei der Untersuchung der Einwirkung von Chlor auf Alkohol entdeckt.

Zuerst oxydirt das Chlor den Alkohol zu *Aldehyd*, der Aldehyd verbindet sich mit überschüssigem Alkohol zu *Acetal*, das Acetal geht in *Mono-* und *Dichloracetal* und letzteres wahrscheinlich in *Chloralalkoholat* über (B. 3, 907; 15, 599). Das Chloralalkoholat zerfällt mit Schwefelsäure in Alkohol und *Chloral*:

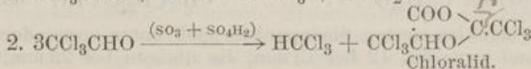
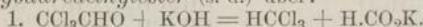


Als Nebenproducte hat man *Dichloressigester* und *Aethylenmonochlorhydrin* beobachtet.

Das Chloral ist eine ölige, scharf riechende Flüssigkeit, die bei 97° siedet; spec. Gew. 1,541 bei 0°. Beim Aufbewahren geht es in ein festes Polymeres über.

In noch weit höherem Grad als Acetaldehyd zeigt das Chloral die Fähigkeit, unter Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoffbindung Additionsreactionen einzugehen. Es verbindet sich nicht nur in derselben Weise wie Acetaldehyd mit Essigsäureanhydrid, Alkalibisulfiten, Ammoniak und Blausäure, sondern auch mit Wasser, Alkohol, Hydroxylamin, Formamid (S. 224) additionell, vier Substanzen, mit denen sich Acetaldehyd nicht zu verbinden vermag.

Ferner sind folgende Reactionen des Chlorals hervorzuheben: 1) spaltet es sich mit Alkalien in *Chloroform* und *Alkaliformiat*, 2) condensirt es sich durch rauchende Schwefelsäure zu *Chloralid* (s. d.), dem *Trichlormilchsäure-trichloräthylidenätherester*, 3) geht es mit Cyankalium in *Dichloressigsäureäthylester* (s. d.) über:



aus C  
darge  
zen u  
Wasse  
thüml  
rem C  
schla  
(s. d.)  
wiede  
Silber  
chlore

weiche  
atom

mit A

Dichlor  
(OC<sub>2</sub>H  
57°, S  
(S. 199  
leicht

sehr ä  
formia  
Bromal  
142°,  
80 un  
(S. 199

aus Al  
sauerst  
können  
C  
C

propyla  
und H  
aldehy  
CH<sub>3</sub>CE  
bei 165

**Chloralhydrat**, *Trichloroethylidenglycol*  $\text{CCl}_3\text{CH}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$  entsteht

aus Chloral und Wasser und wird technisch in beträchtlichen Mengen dargestellt. Es bildet grosse monokline Krystalle, die bei  $57^\circ$  schmelzen und bei  $96\text{--}98^\circ$  destilliren; die Dämpfe sind in Chloral und Wasser dissociirt. Es löst sich leicht in Wasser, besitzt einen eigenthümlichen Geruch und scharfen kratzenden Geschmack. Bei innerem Gebrauch wirkt es, wie Liebreich 1869 entdeckte (B. 2, 269), schlaferregend. Im Harn tritt es in Form von *Urochloralsäure* (s. d.) auf. Beim Mischen mit conc. Schwefelsäure wird das Hydrat wieder in Wasser und Chloral zersetzt. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung und bildet bei der Oxydation mit Salpetersäure: *Trichloressigsäure*.

Im Chloralhydrat begegnen wir dem ersten Körper, bei dem, abweichend von der Regel, zwei Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen, ohne dass sofort freiwillige Abspaltung von Wasser stattfindet.

**Chloralalkoholat**  $\text{CCl}_3\text{CH}\begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{matrix}$ , Schmp.  $65^\circ$ , Sdep.  $114\text{--}115^\circ$ .

**Chloralaethylacetat**  $\text{CCl}_3\text{CH}\begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OCOCH}_3 \end{matrix}$ , Sdep.  $198^\circ$ , aus dem Alkoholat mit Acetylchlorid.

Andere Halogensubstitutionsproducte des Acetaldehydes: **Dichloracetaldehyd**, Sdep.  $88\text{--}90^\circ$ , entsteht aus *Dichloroacetal*  $\text{CHCl}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  mit conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . **Dichloroacetaldehydhydrat**  $\text{CHCl}_2\text{CH}(\text{OH})_2$ , Schmp.  $57^\circ$ , Sdep.  $120^\circ$ . **Monochloroacetaldehyd**, Sdep.  $85^\circ$ , aus *Monochloroacetal* (S. 199) durch Destillation mit wasserfreier Oxalsäure, polymerisirt sich leicht (B. 15, 2245).

**Tribromoacetaldehyd**, Bromal  $\text{CBr}_3\text{CHO}$ , Sdep.  $172\text{--}173^\circ$ , ist dem Chloral sehr ähnlich; es zerfällt mit Alkalien in *Bromoform*  $\text{CHBr}_3$  und *Alkali-formiat*. **Bromalhydrat**, **Tribromoethylidenglycol**  $\text{CBr}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ , Schmp.  $53^\circ$ . **Bromalalkoholat**  $\text{CBr}_3\text{CH}(\text{OH})(\text{O.C}_2\text{H}_5)$ , Schmp.  $44^\circ$ . **Dibromoacetaldehyd**, Sdep.  $142^\circ$ , durch Bromiren aus Paraldehyd. **Bromoacetaldehyd** siedet zwischen  $80$  und  $105^\circ$  und wird wie Monochloroacetaldehyd aus *Monobromoacetal* (S. 199) bereitet.

**Monojodoacetaldehyd**  $\text{CH}_2\text{JCHO}$ , flüssig, zersetzt sich bei  $80^\circ$ , entsteht aus Aldehyd, Jod und Jodsäure (B. 22, R. 561).

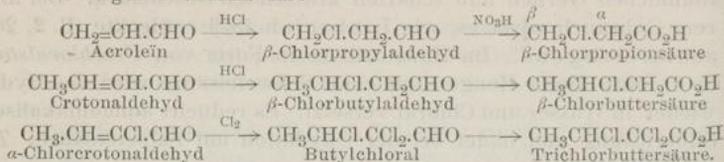
Die Beziehungen der drei Chlor- (oder Brom-)acetaldehyde zu den sauerstoffhaltigen Verbindungen, als deren Chloride sie aufgefasst werden können, geht aus folgender Zusammenstellung hervor (vgl. S. 191):

$\text{CH}_2\text{ClCHO}$ Chloroacetaldehyd	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CHO}$ Glycolaldehyd
$\text{CHCl}_2\text{CHO}$ Dichloroacetaldehyd	$\text{CHO}\cdot\text{CHO}$ Glyoxal
$\text{CCl}_3\text{CHO}$ Trichloroacetaldehyd	$\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CHO}$ Glyoxylsäure.

Höhere halogensubstituirte Grenzaldehyde:  $\beta$ -**Chlorpropylaldehyd**  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CHO}$ , Schmp.  $35^\circ$ , aus *Acrolein*  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CHO}$  und  $\text{HCl}$ .  $\beta$ -**Chlorbutylaldehyd**  $\text{CH}_3\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\text{CHO}$ , Schmp.  $96^\circ$ , aus *Crotonaldehyd*  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CHO}$  und  $\text{HCl}$ .  $\alpha\beta$ -**Trichlorbutylaldehyd**, **Butylchloral**  $\text{CH}_3\text{CHCl}\cdot\text{CCl}_2\text{CHO}$ , früher fälschlich als *Crotonchloral* bezeichnet, siedet bei  $163\text{--}165^\circ$ . **Butylchloralhydrat**  $\text{CH}_3\text{CHCl}\cdot\text{CCl}_2\text{CH}(\text{OH})_2$  schmilzt bei  $78^\circ$ ,

entsteht aus  $\alpha$ -Chlorcrotonaldehyd und  $\text{Cl}_2$ ; wird durch Alkalien in Ameisensäure, KCl und Dichlorpropylen  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}$  zerlegt, tritt nach dem Genusse im Harn als Urobutyrylchloralsäure (s. d.) auf und wird durch Salpetersäure in Trichlorbuttersäure umgewandelt.

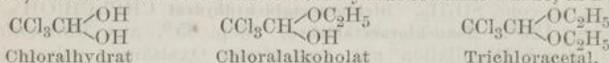
Die Beziehungen dieser drei gechlorten Aldehyde zu den ungesättigten Aldehyden, aus denen sie sich durch Addition von HCl oder  $\text{Cl}_2$  bilden, sowie zu den Säuren, die aus ihnen durch Oxydation hervorgehen, stellt das folgende Schema dar:



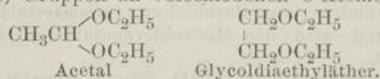
## 2. Aether und Ester des Methylen- und Aethylidenglycols.

In der Einleitung zu den Aldehyden (S. 185) wurde bereits auseinandergesetzt, dass man dieselben als Anhydride nur in Ausnahmefällen (s. Chloralhydrat, S. 197) existenzfähiger Glycole auffassen kann, deren beide (OH) Gruppen an demselben endständigen Kohlenstoffatom stehen würden. Beständige Aether und Ester dieser hypothetischen Glycole sind dagegen bekannt.

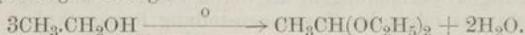
Von einem zweisäurigen Alkohol leiten sich basische und neutrale Mono- und Dialkyläther ab. Von den Monoäthern kommt nur das Chloralalkoholat, das im Anschluss an das Chloralhydrat erwähnt wurde, in Betracht:



Die nicht hoch halogensubstituirten Aldehyde vermögen sich mit einem Molekül Alkohol so wenig wie mit Wasser zu verbinden. Die Dialkyläther bezeichnet man nach ihrem bekanntesten Vertreter als Acetale. Die Acetale sind isomer mit den Aethern der entsprechenden wahren Glycole, deren (OH) Gruppen an verschiedenen C-Atomen stehen:

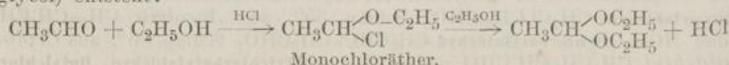


Acetale bilden sich: 1) Bei der Oxydation von Alkoholen mit  $\text{MnO}_2$  und  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , indem sich zunächst entstandener Aldehyd mit Alkohol unter Wasserabspaltung vereinigt:



2) Durch Erhitzen von Aldehyden mit Alkoholen für sich auf  $100^\circ$ .

3) Durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf ein Gemisch aus Alkohol und Aldehyd, wobei zunächst ein Chlorhydrin (vgl. Aethylen-glycol) entsteht:



4) Durch Einwirkung von Alkoholaten auf die entsprechenden Chloride, Bromide, Jodide.

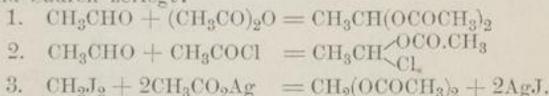
Durch Erhitzen der Acetale mit Alkoholen werden die höheren Alkyle durch die niederen verdrängt (A. 225, 265). Durch Erwärmen mit wässriger Salzsäure werden die Acetale in ihre Componenten zerlegt. In Wasser sind sie wenig, leicht in Alkohol und Aether löslich.

**Methylal, Methylen-dimethyläther, Formal**  $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ , Sdep.  $42^\circ$ , sp. Gew. 0,855, ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Kohlenstoffverbindungen. **Methylen-diaethyläther**  $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , Sdep.  $89^\circ$ . Ueber höhere *Methylale* s. B. 20, R. 553.

**Aethyliden-dimethyläther, Dimethylacetal**  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ , Sdep.  $64^\circ$ . **Acetal, Aethyliden-diaethyläther**  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , Sdep.  $104^\circ$ , sp. Gew. 0,8314 bei  $20^\circ$ , findet sich im Vorlauf der Branntweindestillation. Gegen Alkalien ist es ziemlich beständig, durch verdünnte Säuren wird es leicht in Aldehyd und Alkohol zerlegt (B. 16, 512).

Durch Einwirkung von Chlor auf Acetal entstehen **Monochloracetal**  $\text{CH}_2\text{ClCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , Sdep.  $157^\circ$  (B. 24, 161), auch aus *Dichloräther*  $\text{CH}_2\text{ClCHCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  mit Alkohol oder Natriumäthylat (B. 21, 617); ferner **Dichloracetal**  $\text{CHCl}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , Sdep.  $183-184^\circ$ . Aus Alkohol und Chlor wurde **Trichloracetal**  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , Sdep.  $197^\circ$ , dargestellt. **Monobromacetal**  $\text{CH}_2\text{BrCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , Sdep.  $170^\circ$ , entsteht aus Acetal, Brom und  $\text{CO}_2\text{Ca}$  (B. 25, 2551). Durch Schwefelsäure werden diese gechlorten Acetale in Alkohol und *gechlorte Aldehyde* gespalten (S. 197).

**Säureester** des Methylen- und Aethylidenglycols bilden sich: 1) Aus Aldehyden und Säureanhydriden. 2) Aus Aldehyden und Säurechloriden. 3) Aus den entsprechenden Chloriden, Bromiden und Jodiden mit Silbersalzen. Durch Kochen mit Wasser werden diese Ester in Aldehyde und Säuren zerlegt:



**Methylenessigester**  $\text{CH}_2(\text{OCOCH}_3)_2$ , Sdep.  $170^\circ$ . **Aethylidendiacetat**  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$ , Sdep.  $169^\circ$ . **Aethylidenchlorhydrinacetat, Essigsäuremonochloräthylester**  $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{OCOCH}_3 \\ \text{Cl} \end{array}$ , Sdep.  $121,5^\circ$ , kann als Ausgangsmaterial zur Darstellung von *Aetherestern* und *gemischten Estern* dienen. **Aethylidenchlorhydrinpropionat**  $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{O.CO.C}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{array}$ , Sdep.  $134-136^\circ$ . Aus dem ersteren Chlorhydrin entsteht beim Behandeln mit Silberpropionat dasselbe **Aethylidenacetpropionat**  $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{OCOCH}_3 \\ \text{OCO.C}_2\text{H}_5 \end{array}$ , Sdep.  $178,6^\circ$ , wie aus dem letzteren mit Silberacetat. *Diese Thatsachen sprechen für die Gleichwerthigkeit der Kohlenstoffaffinitäten* (Genther, A. 225, 267).

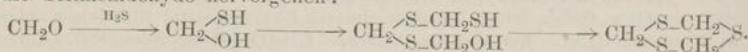
### 3. Geschwefelte Abkömmlinge der Grenzaldehyde.

Hierher gehören: A) die *Thioaldehyde*, ihre *polymeren Modificationen* und deren *Sulfone*. B) die *Mercaptale* oder *Thioacetale* mit ihren *Sulfonen* und C) die *Ocysulfo-* und *Disulfosäuren* der *Aldehyde*.

#### A. Thioaldehyde, polymere Thioaldehyde und ihre Sulfone.

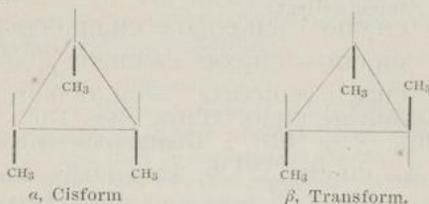
Die einfachen Thioaldehyde sind wenig bekannt, leichter sind die polymeren Thioaldehyde zugänglich. Die polymeren Thioaldehyde sind

sämmtlich als Alkylderivate des polymeren Trithioformaldehydes, des von A. W. Hofmann entdeckten Trithiomethylens aufzufassen. Sie entstehen durch Behandlung der Aldehyde mit  $H_2S$  und  $HCl$ .  $H_2S$  addirt sich an die  $C=O$  Gruppe der Aldehyde, es entstehen *Oxysulphydrüre*, aus denen die Trithioaldehyde hervorgehen:



Die Trithioaldehyde sind feste geruchlose Verbindungen, während die einfachen Thioaldehyde und ihre mercaptanartigen Umwandlungsproducte einen lang anhaltenden, widerlichen Geruch besitzen. Durch Oxydation mit  $MnO_4K$  gehen die Trithioaldehyde in *Sulfidsulfone* und schliesslich in *Trisulfone* über. Das Moleculargewicht der Trithioaldehyde ist durch die Bestimmung der Dampfdichte und der Schmelzpunktsenkung ihrer Naphtalinlösung festgestellt. Die von Klinger zuerst vorgeschlagene, der Formel des Paraldehyds entsprechende Structur der Trithioaldehyde wurde durch die Oxydation der Trithioaldehyde zu Trisulfonen bewiesen.

Die Isomerieerscheinungen der Trithioaldehyde führen Baumann und Fromm auf räumliche Lagerungsverhältnisse zurück (B. 24, 1426). Von derselben Erwägung ausgehend, der sich Baeyer für die Erklärung der Isomerie der Hexamethylderivate (s. *Hexahydrophthalsäuren*) bediente, unterscheiden die Genannten  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder maleinöide und  $\beta$ -,  $\gamma$ - oder fumaröide Modificationen. Die räumliche Verschiedenheit zweier Trithioaldehydmodificationen bringen sie nach Camps in folgender Weise zur Anschauung:



In den Ecken der Dreiecke sind die C-Atome, in der Mitte der Seiten die S-Atome gedacht. Entweder stehen die drei Alkylgruppen auf derselben Seite des sechsgliedrigen Ringsystems:  $\alpha$ , Cisform, oder auf verschiedenen Seiten desselben:  $\beta$ , Transform. Der Cisform würde nur ein *Disulfonsulfid*, der Transform dagegen zwei *stereoisomere Disulfonsulfide* entsprechen. (Ueber Klinger's Auffassung dieser Isomerieerscheinungen s. B. 11, 1027.)

**Trithioformaldehyd**  $[CH_2S]_3$ , Schmp.  $216^{\circ}$ . **Thioacetaldehyd** in reinem Zustand nicht bekannt.  $\alpha$ -Trithioacetaldehyd, Schmp.  $101^{\circ}$ , Sdep.  $246-247^{\circ}$ , geht durch Acetylchlorid über in  $\beta$ -Trithioacetaldehyd  $[CH_3CHS]_3$ , Schmp.  $125-126^{\circ}$ , Sdep.  $245-248^{\circ}$  (B. 24, 1457).

**Sulfone der Trithioaldehyde.** Die Trisulfone, die durch Oxydation der Trithioaldehyde entstehen, sind sämmtlich als alkylirte Abkömmlinge des Trimethylentrisulfons zu betrachten. Die sechs Methylenwasserstoffatome des Trimethylentrisulfons sind sauer wie die Methylenwasserstoffatome des *Malonsäureesters* (s. d.), man kann sie durch Alkalimetalle ersetzen und gewinnt durch Doppelzersetzung der Alkali-

verbind  
die id  
*thioke*  
entsteht  
das Tri

$CH_2 \begin{array}{l} \diagup S \\ \diagdown S \end{array}$   
lidentris  
hyde li  
228-23  
Oxydati

$\alpha$ -Trithi  
Aldehy  
geht es  
 $S_2(NCH$

I  
man als  
mercapt  
von HC  
mit Mn

M  
Aethyl  
pylidenn

I  
durch A  
mono- u  
seits vo  
M  
 $H_2O$  un  
(S. 230)  
bei  $75^{\circ}$

I  
krystalli  
Einwirk  
leicht in  
M  
neben O  
 $(SO_3H)_3$   
alkohol  
V

verbindungen mit Jodalkylen synthetisch hexaalkylirte Trimethylensulfone, die identisch sind mit den Oxydationsproducten der entsprechenden *Tri-thioketone*. Als primäres Product der Oxydation eines Trithioaldehydes entsteht ein Monosulfon, als secundäres ein Disulfon, welches schliesslich das Trisulfon liefert.

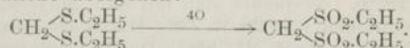
Trimethylentrisulfon  $\text{CH}_2\begin{matrix} \text{SO}_2\text{-CH}_2 \\ \text{SO}_2\text{-CH}_2 \end{matrix}\text{S}\text{O}_2$  und Trimethylendisulfonsulfid

$\text{CH}_2\begin{matrix} \text{SO}_2\text{-CH}_2 \\ \text{SO}_2\text{-CH}_2 \end{matrix}\text{S}$  schmelzen noch nicht bei  $340^\circ$ ; ebenso verhält sich *Triäthylidentrisulfon*  $[\text{CH}_3\text{CHSO}_2]_3$  (B. 25, 248). Die beiden isomeren *Trithioacetaldehyde* liefern das *Triäthylidendisulfonsulfid*  $\text{CH}_3\text{CH}\begin{matrix} \text{SO}_2\text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{SO}_2\text{CH}(\text{CH}_3) \end{matrix}\text{S}$ , Schmp.  $228-231^\circ$ . „Die Isomerie der Trithioaldehyde verschwindet also in ihren Oxydationsproducten“ (B. 26, 2074).

*Thialdin*  $\text{CH}_3\text{CH}\begin{matrix} \text{S-CH}(\text{CH}_3) \\ \text{S-CH}(\text{CH}_3) \end{matrix}\text{NH}$ , Schmp.  $43^\circ$ , entsteht aus dem  $\alpha$ -Trithioacetaldehyd durch Einwirkung von  $\text{NH}_3$  (B. 19, 1830) und aus Aldehydammoniak durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  (A. 61, 2). Durch Oxydation geht es in *Aethylidendisulfosäure* (S. 202) über. *Methylthialdin*  $(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{S}_2(\text{NCH}_3)$ , Schmp.  $79^\circ$  (B. 19, 2378).

### B. Mercaptale oder Thioacetale und ihre Sulfone.

Die den *Acetalen* (S. 198) entsprechenden *Thioacetale* bezeichnet man als *Mercaptale*, sie entstehen: 1) aus Alkylenjodiden und Alkali-mercaptiden und 2) aus Aldehyden und Mercaptanen bei der Einwirkung von  $\text{HCl}$ . Die Mercaptale sind übelriechende Oele, die durch Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  in Sulfone übergehen:



*Methylenmercaptal*  $\text{CH}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ , Sdep. gegen  $180^\circ$ . *Aethylidenmercaptal*, *Aethylidendithioaethyl*, *Dithioacetal*  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ , Sdep.  $186^\circ$ . *Propylidenmercaptal*  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ , Sdep.  $198^\circ$ .

In den Sulfonen der Mercaptale ist der Methylenwasserstoff (S. 200) durch Alkalimetall ersetzbar. Aus diesen Alkaliverbindungen gewinnt man mono- und dialkylirte Sulfone. Die dialkylirten Sulfone leiten sich andererseits von den *Mercaptolen* (S. 214) ab, zu ihnen gehört das *Sulfonal*

*Methylendiaethylsulfon*  $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Schmp.  $104^\circ$ , leicht löslich in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alkohol, entsteht auch aus Orthothioameisensäureaethyläther (S. 230) durch Oxydation. *Aethylidendiaethylsulfon*  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , schmilzt bei  $75^\circ$  und siedet gegen  $320^\circ$  unter Zersetzung.

### C. Oxysulfosäuren und Disulfosäuren der Aldehyde.

Die Alkalisalze der Oxysulfosäuren der Aldehyde sind die gut krystallisirenden, leicht zersetzlichen Doppelverbindungen, welche durch Einwirkung von Alkalidisulfiten auf Aldehyde entstehen und mit Säuren leicht in Aldehyd und  $\text{SO}_2$  zerfallen. Beständig ist nur die

*Methylenhydrinsulfosäure*, *Oxymethylsulfosäure*  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}$ , welche neben *Oxymethylendisulfosäure*  $\text{CH}(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})_2$  und *Methintrisulfosäure*  $\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_3$  durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Methylalkohol und Kochen des Productes mit  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten wird.

Von den Disulfosäuren der Aldehyde ist die *Methionsäure* schon

lange bekannt: Methylendisulfosäure, Methionsäure  $\text{CH}_3(\text{SO}_3\text{H})_2$  entsteht durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf *Acetamid* oder auf *Acetonitril*, sie krystallisiert in zerfliesslichen Nadeln und wird beim Kochen mit Salpetersäure nicht zersetzt.  $\text{CH}_3(\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ , schwer lösliche, perlmutterglänzende Blättchen. Aethylendisulfosäure  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_2$  entsteht durch Oxydation von *Thialdin* mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  (B. 12, 682). Der Wasserstoff der Methingruppe kann in dem Aethylendisulfonsäureaethylester  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{H}_5)_2$  durch Natrium mittelst Natriumalkoholat und dann durch Alkyle ersetzt werden wie in den Sulfonen (S. 200, 201) und in den *Alkylmalonsäureestern* (s. d.) (B. 21, 1550).

#### 4. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Aldehyde.

**A. Nitroverbindungen.** Als N-haltige Abkömmlinge der Aldehyde sind einige früher beschriebene Nitroparaffine, wie *Bromnitromethan* und *1,1-Bromnitroethan* und *-propan*, sowie *1,1-Dinitroparaffine* aufzufassen.

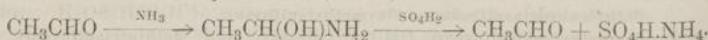
**B. Ammoniakderivate der Aldehyde** (S. 190). Während sich Ammoniak mit Acetaldehyd und den Homologen des Acetaldehydes additionell zu sog. Aldehydammoniak, Amidoalkoholen vereinigt, z. B.  $\text{CH}_3\text{CH} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$ , setzt es sich mit Formaldehyd sofort um zu

**Hexamethylenamin**  $(\text{CH}_2)_6\text{NH}$ . Es ist in Wasser leicht löslich, krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Rhomboëdern und sublimiert im Vacuum unzersetzt. Mit Schwefelsäure destilliert zerfällt es wieder in  $\text{CH}_2\text{O}$  und Ammoniak. Es ist eine einsäurige Base, reagiert aber nicht auf Lakmus (B. 22, 1929). Verbindet sich mit den Alkyljodiden (B. 19, 1840). Ueber andere Additionen s. B. 26, R. 238. Durch salpetrige Säure entstehen eigenthümliche Nitrosamine (B. 21, 2883). Das Moleculargewicht wurde durch Analyse der Salze, durch annähernde Bestimmung der Dampfdichte und der Gefrierpunktserniedrigung seiner wässerigen Lösung zu ermitteln gesucht (B. 19, 1842; 21, 1570). Durch Einwirkung von primären Aminen auf Formaldehyd entstehen:

Methylmethylenamin  $\text{CH}_2=\text{N}\cdot\text{CH}_3$ , Sdep.  $166^\circ$ , sp. Gew. 0,9215 ( $18,7^\circ$ ).  
 Aethylmethylenamin  $\text{CH}_2=\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , "  $207^\circ$ , " " 0,8923 ( $18,7^\circ$ ).  
 n-Propylmethylenamin  $\text{CH}_2=\text{N}\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ , "  $248^\circ$ , " " 0,880 ( $18,7^\circ$ ).  
 Mit sec. Aminen liefert Formaldehyd:

Tetramethyl-dimethylenamin  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$ , Sdep.  $85^\circ$  u. a. m. (B. 26, R. 934).

**Aldehydammoniak**  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{NH}_2$ , Schmp.  $70-80^\circ$ , Sdep.  $100^\circ$ , bildet aus einer ätherischen Aldehydlösung durch trockenes Ammoniak abgeschieden glänzende, in Wasser leicht lösliche Rhomboëder, die im Vacuum unzersetzt in Dampf übergehen. Es zerfällt mit Säuren in seine Componenten (S. 190):



Mit Wasser in Berührung geht es in das amorphe *Hydracetamid*  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$  über. Durch  $\text{NO}_2\text{Na}$  wird aus der schwach angesäuerten Lösung von Aldehydammoniak: Nitrosoparaldimin  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2(\text{N}\cdot\text{NO})$ , aus diesem durch

Reduction Amidoparalidin  $C_6H_{13}O_2(N.NH_2)$ , welches mit verdünnter Schwefelsäure *Hydrazin*  $NH_2NH_2$  abspaltet (B. **23**, 740). Mit  $H_2S$  liefert es *Thialdin* (S. 201). Mit Blausäure das Nitril der  $\alpha$ -*Amidopropionsäure* (s. d.).

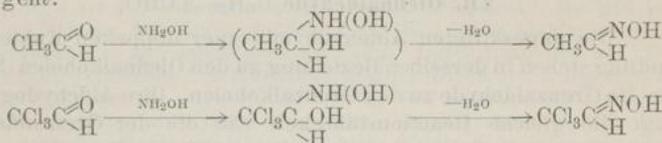
Eine bemerkenswerthe Reaction tritt bei der Einwirkung von Aldehydammoniak auf Acetessigester ein, die Bildung von 1,3,5-*Trimethyl-dihydropyridin-dicarbonensäureester* (s. d.).

Chloralammoniak  $CCl_3CH \begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow OH \end{matrix}$ , Schmp.  $63^{\circ}$ .

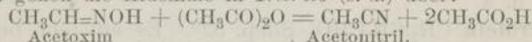
Ueber Chloralimide  $(CCl_3CH:NH)_3$ , deren Isomerie vielleicht auf denselben Ursachen beruht, wie die der polymeren Thioaldehyde (S. 200) und *Dehydrochloralimide*  $C_6H_4Cl_3N_3$  s. B. **25**, R. 794; **24**, R. 628.

C. *Aldoxime*  $R \cdot CH=N.OH$  (V. Meyer, 1863).

Die Aldoxime entstehen, wenn man auf Aldehyde Hydroxylamin [eine wässrige Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol.) versetzt mit der äquivalenten Menge Soda ( $1/2$  Mol.)] in der Kälte wirken lässt. Offenbar bildet sich stets zunächst ein dem Aldehydammoniak entsprechendes unbeständiges Additionsproduct, das aus Chloral sich in der That festhalten lässt, aber leicht in das Oxim übergeht:



Die Aldoxime sind farblose, unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten, die Anfangsglieder der Reihe leicht in Wasser löslich. Beim Erwärmen mit Säuren nehmen die Oxime Wasser auf und gehen in Aldehyde und Hydroxylamin über. Durch Einwirkung von Säurechloriden oder Säureanhydriden gehen die Aldoxime in *Nitrile* (s. d.) über:



*Formoxim*, *Formaldoxim*  $CH_2=N.OH$  entsteht aus seinem Polymeren, dem *Tri(1)formoxim*  $CH_2 \begin{matrix} \nearrow N(OH).CH_2 \\ \searrow N(OH).CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} \nearrow N.OH \\ \searrow N.OH \end{matrix}$ , dem unmittelbaren Einwirkungsproduct von  $NH_2OH$  auf wässrigen Formaldehyd. Durch allmähliches Erhitzen geht es rasch wieder in *Triformoxim* zurück. Auch beim Erwärmen mit Wasser entsteht aus *Triformoxim* eine Lösung, die *Formoxim* enthält und durch Reduction  $CH_3NH_2$  liefert (B. **24**, 573).

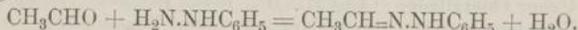
*Acetaldoxim*  $CH_3CHNOH$ , Schmp.  $47^{\circ}$ , Sdep.  $115^{\circ}$ , existirt noch in einer zweiten flüssigen Modification, die leicht in die feste übergeht (B. **25**, R. 676; **26**, R. 610).

*Chloralhydroxylamin*  $CCl_3CH(OH)NH(OH)$ , Schmp.  $98^{\circ}$  (B. **25**, 702), geht schon beim Stehen an der Luft über in *Chloraloxim*  $CCl_3CH=N.OH$ , Schmp.  $39-40^{\circ}$ .

*Propionaldoxim*  $C_2H_5CH=N.OH$ , Sdep.  $130-132^{\circ}$ . *Isobutyraldoxim*  $(CH_3)_2CH.CH=N.OH$ , Sdep.  $139^{\circ}$ . *Isovaleraldoxim*  $(CH_3)_2CH.CH_2CH=N.OH$ , Sdep.  $164-165^{\circ}$ . *Oenanthaldoxim*  $CH_3(CH_2)_3CH=N.OH$ , Schmp.  $55,5^{\circ}$ , Sdep.  $195^{\circ}$ . *Myristinaldoxim*, Schmp.  $82^{\circ}$  (B. **26**, 2858).

## D. Aldehydhydrazone (E. Fischer, A. 190, 134; 236, 137).

Den *Aldoximen* entsprechen die Aldehydhydrazone, die Umsetzungsproducte von Aldehyden und *Hydrazinen* (s. d.), die sich beim Vermischen der Generatoren in ätherischer Lösung bilden. Das durch die Reaction gebildete Wasser wird mit  $\text{CO}_3\text{K}_2$  entfernt und das Hydrazon durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt:



**Aethylaldehydhydrazon, Aethylidenphenylhydrazin**  $\text{CH}_3\text{CH=NNHC}_6\text{H}_5$ ; Sdep. 205<sup>0</sup>. **Propylaldehydphenylhydrazon**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH=N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$ , Sdep. 205<sup>0</sup> (180 mm). Diese Hydrazone addiren Blausäure und gehen in die Nitrile von Hydrazidosäuren über (B. 25, 2020).

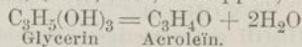
Abweichend von den höheren Homologen liefert der Formaldehyd mit Phenylhydrazin das **Methylenphenylhydrazon**  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{CH}_2)_2$ , Schmp. 183–184<sup>0</sup> (B. 18, 3300).

**Formalazin**  $\text{CH}_2=\text{N.N}=\text{CH}_2$  (?), aus Formaldehyd und Hydrazin entstanden, bildet eine amorphe, weisse, etwas hygroskopische Masse (B. 26, 2360).

2B. Olefinaldehyde  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{CHO}$ .

Die ungesättigten Aldehyde mit einer doppelten Kohlenstoffbindung stehen in derselben Beziehung zu den Olefinkoholen (S. 133), wie die Grenzaldehyde zu den Grenzalkoholen. Ihre Aldehydgruppe zeigt die gleiche Reactionsfähigkeit wie die Grenzaldehyde, ausserdem gibt der ungesättigte Rest  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$  Veranlassung zu Additionsreactionen, wie sie die Olefine zeigen. Mit den Grenzaldehyden sind einige der Olefinaldehyde verknüpft durch Condensationsreactionen, z. B. Crotonaldehyd, Tiglylaldehyd, Methylacrolein u. a.

**Acrolein**  $\text{CH}_2\text{CHCHO}$ , Sdep. 52<sup>0</sup>. Es entsteht bei der Oxydation von Allylalkohol und bei der Destillation von Glycerin (1 Th.) mit Kaliumbisulfat (2 Th.) (B. 20, 3388; A. Suppl. 3, 180) oder von Fetten:



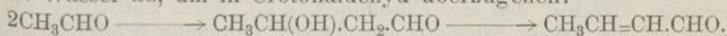
Das Acrolein ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,8410 (20<sup>0</sup>) und unerträglich stechendem Geruch. Löst sich in 2–3 Th. Wasser. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und oxydirt sich an der Luft zu Acrylsäure. Mit primären Alkalisulfiten geht es keine Verbindung ein. Nascirender Wasserstoff verwandelt es in *Allylalkohol* (S. 133).

Durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  entsteht aus Acrolein das Dichlorpropylen  $\text{CH}_2\text{CHCHCl}_2$ , Sdep. 84<sup>0</sup>. Mit  $\text{HCl}$  verbindet es sich zu  $\beta$ -Chlorpropylaldehyd (S. 197), mit Brom zu dem Dibromide  $\text{CH}_2\text{BrCHBrCHO}$ , welches mit Salpetersäure oxydirt  $\alpha,\beta$ -Dibrompropionsäure bildet und sich mit Baryhydrat in *a-Acrose* oder (d+1) *Fructose* (s. d.) umwandelt (B. 20, 3388).

Beim Aufbewahren verwandelt sich das Acrolein in eine amorphe weisse Masse: Diacryl. Erwärmt man die Verbindung von Acrolein mit HCl (s. o.), mit Aetzkali oder Kaliumcarbonat, so entsteht Metaacrolein, Schmp. 45°, dessen Dampfdichte, im Vacuum bestimmt, der Formel (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub> entspricht.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Acrolein entsteht sog. Acroleinammoniak 2C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O + NH<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO + H<sub>2</sub>O. Eine gelbliche, beim Trocknen sich bräunende Masse, die mit Säuren amorphe Salze bildet. Beim Destilliren gibt es *Picolin* (s. d.) C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N.CH<sub>3</sub>.

**Crotonaldehyd** CH<sub>3</sub>.CH:CH.CHO, Sdep. 104° (Kekulé, A. 162, 91), entsteht durch Condensation von *Aethylaldehyd* (S. 191), aus primär gebildetem *Aldol* beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, mit Wasser und Zinkchlorid, oder mit Natriumacetatlösung auf 100° (B. 14, 514; 25, R. 732). *Aldol* spaltet beim Erhitzen und mit verd. HCl Wasser ab, um in Crotonaldehyd überzugehen:



Der Crotonaldehyd bildet eine stechend riechende, in Wasser lösliche Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,033 (0°), die bei 104° siedet. Er oxydirt sich an der Luft zu *Crotonsäure* und reducirt Silberoxyd. Mit HCl verbindet er sich zu *β-Chlorbutylaldehyd* (S. 197); beim Stehen mit Salzsäure verbindet er sich mit Wasser zu *Aldol*. Durch Reduction mit Eisen und Essigsäure entstehen *Crotonalkohol*, *Butylaldehyd* und *Butylalkohol*.

Erhitzt man die alkoholische Lösung von Aethylaldehydammoniak auf 120°, so bildet sich *Crotonal-ammoniak* C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO (*Oxytetraldin*). Eine braune amorphe Masse, welche sich beim Erhitzen in Wasser und in *Collidin* (s. d.) C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> zersetzt.

*α-Chlorcrotonaldehyd* CH<sub>3</sub>.CH:CCl.CHO, als Nebenproduct bei der Darstellung des Butylchlorals entstehend und durch Condensation von Aldehyd mit Monochloraldehyd erhalten, riecht stechend, siedet gegen 150° und geht mit Chlor in Butylchloral (S. 197) über.

*Ignaldehyd*, *Guajol* CH<sub>3</sub>CH=C(CH<sub>3</sub>).CHO, Sdep. 116°, aus Guajakharz bei der Destillation und durch Condensation von Aethyl- mit Propylaldehyd. *Methyl-aethylacrolein* C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CH:C(CH<sub>3</sub>).CHO, Sdep. 137°, durch Condensation von Propylaldehyd (S. 196).

*Citronellal*  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH}=\text{CHCH}_2.\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CHO}$  (?), Sdep. 204 bis 209°, sehr verbreitet in den ätherischen Oelen, findet sich z. B. in dem Oel aus *Eucalyptus maculata* var. *citriodora* (B. 24, 209; 26, 2254).

*Geranial*, *Citral*  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}=\text{CH}.\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}.\text{CHO}$ , Sdep. 224 bis 228°, aus *Geraniol* (S. 136) durch Oxydation dargestellt, oder aus Citronenöl oder Lannonyrusöl mit Natriumbisulfit abgeschieden, geht durch weitere Oxydation in *Geraniumsäure* (S. 285) und durch Condensation mit SO<sub>4</sub>HK in *Cymol* (s. d.) oder p-Isopropyltoluol über; eine Umwandlung, der die obige Constitutionsformel Rechnung trägt (B. 24, 682; 26, 2708).

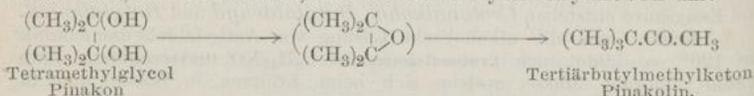
3A. Ketone der Grenzreihe, Paraffinketone  $C_nH_{2n}O$ .

Bereits in der Einleitung zu den Aldehyden und Ketonen (S. 185) ist auf die weitgehende Aehnlichkeit der beiden Körperklassen hingewiesen worden, die in einigen der wichtigsten Bildungsweisen und Umwandlungsreactionen der Aldehyde und Ketone zum Ausdruck kommt. Auch ist dort (S. 187) schon mitgetheilt, dass man zwei Arten von Ketonen voneinander unterscheidet:

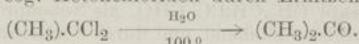
1. einfache Ketone mit zwei gleichen Alkylen,
2. gemischte Ketone mit zwei verschiedenen Alkylen.

Bildungsweisen. 1) Durch Oxydation der secundären Alkohole, wobei die  $=CH.OH$  Gruppe in die  $=CO$  Gruppe übergeht (S. 186).

2) Eine Art von Ketonen, die sog. Pinakoline, entstehen aus ditertiären Glycolen, den sog. *Pinakonen* (s. d.), durch Entziehung von Wasser mittelst heisser Salzsäure oder heisser verdünnter Schwefelsäure. Das einfachste ditertiäre Glycol ist das *Tetramethylglycol* oder *Pinakon* und man sollte erwarten, dass aus demselben durch Wasserentziehung das *Tetramethylethylenoxyd* entstehen würde, allein dasselbe lagert sich unter Vollziehung einer merkwürdigen intramolecularen Atomverschiebung in das einfachste Pinakolin, das Tertiärbutylmethylketon um:



3) Aus den sog. Ketonchloriden durch Erhitzen mit Wasser:

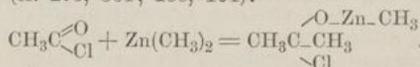


Kernsynthetische Bildungsweisen. 4) Durch Destillation der Calcium- oder Baryumsalze der Essigsäure und ihrer höheren Homologen. Unterwirft man ein solches Salz für sich der Destillation, so entsteht ein einfaches Keton, unterwirft man ein Gemisch aequimolecularer Mengen der Salze zweier Säuren der Destillation, so entstehen gemischte Ketone (S. 187).

Bei der Darstellung hochmolecularer Ketone destillirt man in einem luftverdünnten Raum. Aus einigen normalen Fettsäuren sind die Ketone mit  $P_2O_5$  dargestellt worden (B. 26, R. 495).

5) Durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Säurechloride (Freund, 1860).

Dabei tritt zunächst, wie bei den tertiären Alkoholen (S. 115) bereits auseinandergesetzt wurde, eine Addition von einem Molekül Zinkalkyl an ein Molekül Säurechlorid unter Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoffbindung ein (A. 175, 361; 188, 104):



Z

Säurech

 $CH_3.C$ In  
Pinakol  
mässiger,  
bar mit V  
der Salzs

C

6)  
ride. Hi  
 $\beta$ -Ketonc  
leicht zer $2C_2H_5CO$ 7)  
sprechend  
producte $(CH_3)_2.C$ 

8)

vgl. Acet

K

säure, Z

bindung

N

von dem

Aceton,

stellung

Dimethy

Na

der Kohle

bundene

schlag ein

wird, rät

als „Oxo“

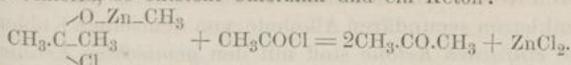
Propan,

der Keton

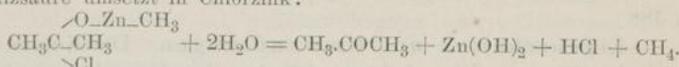
des Kohle

keton hei

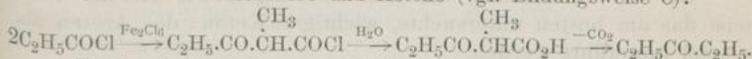
Zersetzt man dieses Additionsproduct mit einem zweiten Molecül Säurechlorid, so entsteht Chlorzink und ein Keton:



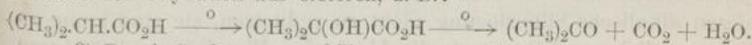
In manchen Fällen, z. B. bei der Darstellung des gewöhnlichen Pinakolins aus Trimethylacetylchlorid und Zinkmethyl, ist es zweckmässiger, das Additionsproduct von Zinkmethyl und Säurechlorid unmittelbar mit Wasser zu zersetzen, wobei sich das Zinkoxydhydrat natürlich mit der Salzsäure umsetzt in Chlorzink:



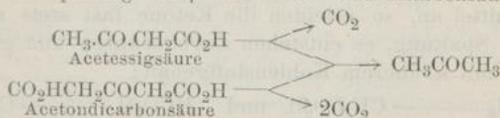
6) Durch Einwirkung von wasserfreiem Eisenchlorid auf Säurechloride. Hierbei entstehen unter Salzsäureabspaltung zunächst Chloride von  $\beta$ -Ketoncarbonsäuren, daraus mit Wasser freie  $\beta$ -Ketoncarbonsäuren, die leicht zerfallen in Kohlensäure und Ketone (vgl. Bildungsweise 8):



7) Durch Oxydation von Dialkyllessigsäuren und den ihnen entsprechenden  $\alpha$ -Oxydialkyllessigsäuren; letztere entstehen dabei als Zwischenproducte der Oxydation aus ersteren, z. B.:



8) Durch Spaltung von  $\beta$ -Ketonmono- und dicarbonsäuren, z. B.:



vgl. Acetessigester und Homologe, sowie Acetondicarbonsäure.

Ketone treten bei der trockenen Destillation von Citronensäure, Zucker, Cellulose (Holz) und vielen anderen Kohlenstoffverbindungen auf.

Nomenclatur und Isomerie. Die Bezeichnung Keton ist von dem einfachsten und zuerst bekannt gewordenen Keton, dem Aceton, abgeleitet. Die Namen der Ketone werden durch Zusammenstellung der Namen der Alkyle mit dem Wort Keton gebildet, also Dimethylketon, Methyläthylketon u. s. w.

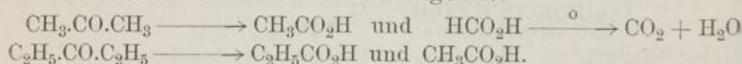
Nach A. Baeyer werden die Ketone als Ketosubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe betrachtet und die mit zwei Alkoholradicalen verbundene Gruppe CO als Ketogruppe bezeichnet. Da nach diesem Vorschlag ein Kohlenstoffatom in dem Namen Ketopropan doppelt bezeichnet wird, rath Kekulé den zweifach an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoff als „Oxo“-Sauerstoff zu bezeichnen. Aceton  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  wäre dann *2-Oxopropan*, Propylaldehyd  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$  *1-Oxopropan*. Die „Genfer Namen“ der Ketone werden durch Anhängung der Endsilbe „on“ an den Namen des Kohlenwasserstoffs gebildet: Aceton heisst [*Propanon*], Methyläthylketon heisst [*Butanon*].

Da jedem secundären Alkohol ein Keton entspricht, so ist die Zahl der isomeren Ketone von bestimmtem Kohlenstoffgehalt gleich der Zahl der denkbaren secundären Alkohole von demselben Kohlenstoffgehalt. Die *einfachen Ketone* sind mit den *gemischten Ketonen* von gleich grossem Kohlenstoffgehalt isomer. Die Isomerie der Ketone untereinander beruht also auf der Homologie der mit der CO-Gruppe verbundenen Alkoholradicale. Ueber die Isomerie der Ketone mit anderen Verbindungen s. die Isomerie der Aldehyde S. 188.

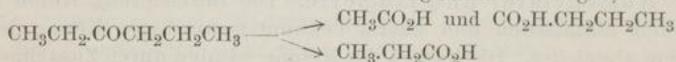
Eigenschaften und Umwandlungen. Die Ketone sind neutrale Körper. Die niederen Glieder der Grenzketone bilden flüchtige, ätherisch riechende Flüssigkeiten, die höheren Glieder der Reihe sind feste Körper.

Bei der Aufzählung der Umwandlungen der Ketone wird meist das am besten untersuchte, wichtigste Keton: das Aceton als Beispiel angeführt werden.

1) Wesentlich unterscheiden sich die Ketone von den Aldehyden durch ihr Verhalten bei der Oxydation. Die Ketone vermögen alkalische Silberlösung nicht zu reduciren, sie sind keine so leicht oxydirbaren Körper wie die Aldehyde. Wendet man kräftigere Oxydationsmittel an, so erleiden die Ketone fast stets an der CO Gruppe eine Spaltung, es entstehen Carbonsäuren und gegebenenfalls Ketone mit kleinerem Kohlenstoffgehalt:



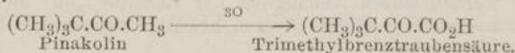
Bei den gemischten Ketonen bleibt die CO Gruppe, wenn beide Alkoholradicale primär sind, nicht, wie man früher anzunehmen geneigt war, ausschliesslich mit dem kleineren Alkoholradical in Verbindung, sondern die Reaction verläuft in den beiden möglichen Richtungen, z. B.:



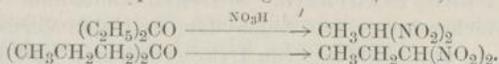
Ist eines der Alkoholradicale secundär, so wird es als Keton abgespalten, das dann weiter oxydirt wird, während mit einem tertiären Alkoholradical die CO-Gruppe als Carboxyl verbunden bleibt.

Die Hauptrichtung der Oxydation ist weniger abhängig von dem Oxydationsmittel als der Oxydationstemperatur (A. 161, 285; 186, 257; B. 15, 1194; 17, R. 315; 18, 2266, R. 178; 25, R. 121).

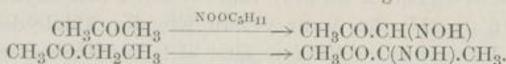
Bemerkenswerth ist, dass es mittelst Kaliumpermanganatlösung gelang, das *Pinakolin* (S. 213) in die entsprechende  $\alpha$ -Ketoncarbonsäure von gleich grossem Kohlenstoffgehalt: in die *Trimethylbrenztraubensäure* umzuwandeln:



2) Durch conc. Salpetersäure werden die Ketone ebenfalls gespalten und zum Theil in Dinitroparaffine umgewandelt (S. 158):



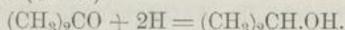
3) Durch Amylnitrit werden die Ketone bei Gegenwart von Natriumäthylat oder Salzsäure in Isonitrosoketone umgewandelt:



Als *Monozime* von  $\alpha$ -Ketoaldehyden oder  $\alpha$ -Diketonen werden die Isonitrosoketone später im Anschluss an diese beiden Klassen von Verbindungen abgehandelt.

Ebenso wie bei den Aldehyden beruht auch bei den Ketonen eine Anzahl von Additionsreactionen auf der leichten Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoffbindung. Diese Reactionen sind auch bei den Ketonen theilweise von einer Wasserabspaltung unmittelbar gefolgt.

4) Durch nasirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) werden die Ketone in *secundäre Alkohole* (S. 115) umgewandelt, aus denen sie durch Oxydation entstehen; daneben entstehen ditertiäre Glycole, sog. *Pinakone* (S. 211):



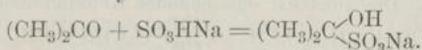
5) Mit *Wasser* vereinigen sich die gewöhnlichen Ketone ebenso wenig wie die gewöhnlichen Aldehyde, wohl aber bilden die polyhalogen-substituirten Acetone mit  $4\text{H}_2\text{O}$  und  $2\text{H}_2\text{O}$  Hydrate.

Den *Acetalen* (S. 198) entsprechende Abkömmlinge der Ketone sind nicht bekannt.

6) Dagegen nähern sich die Ketone den Aldehyden in ihrem Verhalten a) gegen Schwefelwasserstoff und b) gegen Mercaptane bei Anwesenheit von Salzsäure: es entstehen polymere Thioketone (S. 214), beziehungsweise den *Mercaptalen* (S. 201) entsprechende Verbindungen, die *Mercaptole* (S. 214), z. B.  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ .

7) Mit Säureanhydriden vereinigen sich die Ketone im Gegensatz zu den Aldehyden nicht, nur von dem Pinakolin ist neuerdings bekannt geworden, dass es sich mit Essigsäureanhydrid zu einem bei  $65^\circ$  schmelzenden Diacetat verbindet (B. 26, R. 14).

8) Mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigen sich nur solche Ketone, welche eine Methylgruppe enthalten, zu krystallinischen Verbindungen, die wie die entsprechenden Aldehydabkömmlinge als Salze von Oxysulfonsäuren aufzufassen sind:



Diese Doppelverbindungen können zur Abscheidung und Reinigung der Ketone dienen, welche letzteren aus ihnen durch verdünnte Schwefelsäure oder Sodalösung wiedergewonnen werden.

9) Verhalten der Ketone gegen Ammoniak, Hydroxylamin und Phenylhydrazin. a) Gegen Ammoniak verhält sich Aceton abweichend von den Aldehyden, es treten kernsynthetische Reactionen ein unter Bildung von Diacetonamin und Triacetonamin (S. 215). Dagegen setzen sich die Ketone b) mit Hydroxylamin zu Ketoximen (S. 216) und c) mit Phenylhydrazin zu Hydrazonen (S. 217) um, ganz genau wie die Aldehyde (S. 204).

10) Phosphortrichlorid setzt sich mit Aceton unter Salzsäureentwicklung um zu einer bei 35–36° schmelzenden und bei 235° siedenden Verbindung  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$  (B. 17, 1273; 18, 898).

11) Phosphorpentachlorid und Phosphorpentabromid ersetzen den Sauerstoff der Ketone durch zwei Chlor- beziehungsweise zwei Bromatome.

Diese Reaction dient als Darstellungsmethode für die an einem mittelständigen C-Atom zweifach chlor- oder bromsubstituirten Paraffine. Da sich in den „Ketonchloriden“ das Chlor leicht durch Wasserstoff ersetzen lässt, so vermitteln sie die Umwandlung der Ketone in entsprechende Paraffine (S. 77).

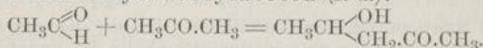
12) Durch Chlor und Brom werden die Wasserstoffatome der Alkylgruppen der Ketone substituirt.

13) Während sich die Anfangsglieder der Aldehyde leicht polymerisiren, kennt man keine polymeren Modificationen eines Ketons.

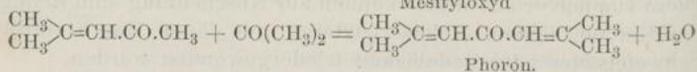
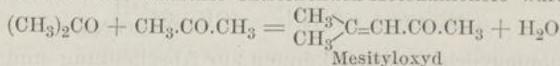
#### Kernsynthetische Reactionen der Ketone.

Schon bei der Besprechung der Einwirkung von Ammoniak und von Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Aceton (vgl. 9 und 10) haben wir kernsynthetische Reactionen, deren das Aceton fähig ist, kennen gelernt. Wichtiger sind die folgenden:

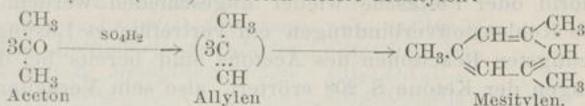
1) Wie sich zwei Aldehydmolecüle zu *Aldol* zu *condensiren* vermögen, so verbinden sich Aldehyd oder Chloral mit Aceton zu Hydracetylaceton und Trichlorhydracetylaceton (s. d.):



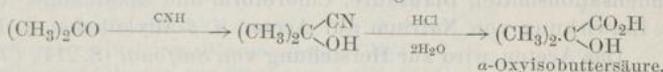
Auch mit anderen Aldehyden lässt sich Aceton condensiren, ohne dass es gelingt, die zunächst sich bildenden Ketonalkohole festzuhalten. Es spaltet sich sofort Wasser ab und es entstehen ungesättigte Verbindungen, entsprechend der Condensation von zwei Molecülen Aldehyd zu *Crotonaldehyd*. So vereinigen sich zwei Molecüle Aceton bei Gegenwart wasserentziehender Mittel unmittelbar unter Wasserabspaltung zu Mesityloxyd (S. 217), das sich mit einem dritten Molecül Aceton zu Phoron (S. 217) condensirt. Die zunächst entstehenden Ketonalkohole waren nicht fassbar:



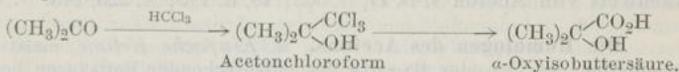
2) Mit concentrirter Schwefelsäure gehen Aceton und einige andere Ketone von geeigneter Constitution in symmetrische trialkylirte Benzolkohlenwasserstoffe über, wahrscheinlich unter Zwischenbildung alkylirter Acetylene (S. 93). Aceton liefert Mesitylen:



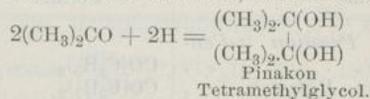
3) Wie die Aldehyde, so verbinden sich die Ketone mit Cyanwasserstoff zu *Oxycyaniden* oder *Cyanhydrinen*, den Nitrilen von  $\alpha$ -Oxysäuren, welche im Anschluss an die  $\alpha$ -Oxysäuren abgehandelt werden, die man mittelst Salzsäure daraus gewinnen kann:



4) Auch Chloroform vermag sich an Aceton bei Gegenwart von Aetzatron zu addiren und das sog. Acetonchloroform zu liefern, das als Abkömmling der aus ihm darstellbaren  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure bei dieser abgehandelt wird:



5) Durch nascirenden Wasserstoff ergeben die Ketone neben den secundären Alkoholen (S. 209) die Pinakone, also ditertiäre Glycole:



**Aceton, Dimethylketon** [*Propanon*]  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , Sdep.  $56,5^\circ$ , ist isomer mit *Propylaldehyd*, *Propylenoxyd*, *Trimethylenoxyd* und *Allylalkohol*. Es findet sich in geringen Mengen im Blut und im normalen Harn; in grösserer Menge im Harn der Diabetiker (*Acetonurie*), in dem es durch Spaltung primär gebildeter Acetessigsäure zu entstehen scheint. Ferner tritt es bei der trockenen Destillation von *Weinsäure*, *Citronensäure* (s. d.), *Zucker*, *Cellulose* (*Holz*) auf; es findet sich daher im rohen *Holzgeist* (S. 119). Man gewinnt es technisch durch Destillation von Calciumacetat oder aus rohem Holzgeist.

Es entsteht ferner: Durch Oxydation von Isopropylalkohol, Isobuttersäure,  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure. Durch Erhitzen von Chloracetol und Bromacetol  $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{CH}_3$  mit Wasser auf  $160-180^\circ$ , sowie von  $\beta$ -Chlor- und  $\beta$ -Brompropylen  $\text{CH}_3\text{CBr}=\text{CH}_2$  mit Wasser auf  $200^\circ$ . In letzterem Fall geht der wohl zunächst gebildete Alkohol:  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2$  unter intramolecularer Atomverschiebung in Aceton über (S. 45). In ähnlicher Weise entsteht Aceton auch aus Allylen  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$  durch Einwirkung von Schwefelsäure oder  $\text{HgBr}_2$  bei Gegenwart von Wasser (S. 192). Ferner bildet es sich bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Acetylchlorid, vgl. die allgemeinen Bildungsmethoden der Ketone S. 206.

Das Aceton ist eine bewegliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,7920 (20°). Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether; aus der wässrigen Lösung kann es durch Calciumchlorid oder Pottasche wieder abgeschieden werden. Es ist für viele Kohlenstoffverbindungen ein vortreffliches Lösungsmittel. Die wichtigsten Reactionen des Acetons sind bereits bei den Umwandlungen der Ketone S. 208 erörtert, also sein Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff, gegen Oxydationsmittel, Amylnitrit, Schwefelwasserstoff, Mercaptane und Salzsäure, Alkalibisulfit, Ammoniak, Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Phosphorpentachlorid, Halogene, Condensationsmittel, Blausäure, Chloroform und Alkalilauge. Ueber die Einwirkung von Natrium auf Aceton s.  $\beta$ -Allylalkohol S. 135.

Das Aceton wird zur Herstellung von *Sulfonal* (S. 214), *Chloroform* (S. 230) und *Jodoform* (S. 231) verwendet. Die Jodoformbildung dient auch zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Aceton (B. 13, 1002; 14, 1948; 17, R. 503). Ueber andere Reactionen zum Nachweis von Aceton s. B. 17, R. 503; 18, R. 195; A. 223, 143.

**Die Homologen des Acetons.** a. *Einfache Ketone*, meist durch Destillation der Ca- oder Ba-salze der entsprechenden Fettsäuren bereitet.

Name	Formel	Schmp.	Sdep.
Diaethylketon, <i>Propion</i> [ <i>3-Pentanon</i> ]	$\text{CO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	—	103°
Di-n-Propylketon, <i>Butyron</i>	$\text{CO}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	—	144°
Di-isopropylketon, <i>Tetramethylacetone</i>	$\text{CO}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$	—	124°
n-Capron	$\text{CO}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$	14,6°	226°
Tetraaethylacetone	$\text{CO}[\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	—	203°
Oenanthon	$\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$	30°	263°
Caprylon	$\text{CO}(\text{C}_7\text{H}_{15})_2$	40°	—
Caprion	$\text{CO}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$	48°	—
Lauron	$\text{CO}(\text{C}_{11}\text{H}_{23})_2$	69°	—
Myriston	$\text{CO}(\text{C}_{13}\text{H}_{27})_2$	76°	—
Palmiton	$\text{CO}(\text{C}_{15}\text{H}_{31})_2$	83°	—
Stearon	$\text{CO}(\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2$	88°	—

Das Diaethylketon entsteht auch aus Kohlenoxyd und Kaliumaethyl (S. 182). Tetramethyl- und Tetraaethylacetone sind als Spaltungsproducte des *Pentamethyl-* beziehungsweise *Pentaaethylphloroglucins* (s. d.) erhalten worden, bei der Oxydation dieser Verbindungen durch den Sauerstoff der Luft (B. 25, R. 504).

b. *Gemischte Ketone*. Die meisten dieser Ketone stellt man am zweckmässigsten durch Destillation der Baryumsalze der entsprechenden Fettsäuren mit Baryumacetat dar (S. 186, 206).

Name	Formel	Schmp.	Sdep.
Methylaethylketon [ <i>Butanon</i> ] . . . . .	$\text{CH}_3\text{CO.C}_2\text{H}_5$	—	81°
Methylpropylketon [ <i>2-Pentanon</i> ] . . . . .	$\text{CH}_3\text{CO.C}_3\text{H}_7$	—	102°
Methylisopropylketon [ <i>Methylbutanon</i> ] . . . . .	$\text{CH}_3\text{CO.CH}(\text{CH}_3)_2$	—	96°
<b>Pinakolin</b> , <i>Methyltertiärbutylketon</i> . . . . .	$\text{CH}_3\text{CO.C}(\text{CH}_3)_3$	—	106°
Methyloenanthon, <i>Methylhexylketon</i> . . . . .	$\text{CH}_3\text{CO.C}_6\text{H}_{13}$	—	171°
<b>Methylnonylketon</b> . . . . .	$\text{CH}_3\text{CO.C}_9\text{H}_{19}$	+15°	225°
Methyldecyketon . . . . .	$\text{CH}_3\text{CO.C}_{10}\text{H}_{21}$	21°	247°
Methylundecylketon aus Laurinsäure . . . . .	$\text{CH}_3\text{CO.C}_{11}\text{H}_{23}$	28°	263°
Methyldodecyketon . . . . .	$\text{CH}_3\text{CO.C}_{12}\text{H}_{25}$	34°	(207°)
Methyltridecyketon aus Myristinsäure . . . . .	$\text{CH}_3\text{CO.C}_{13}\text{H}_{27}$	39°	(224°)
Methyltetradecylketon . . . . .	$\text{CH}_3\text{CO.C}_{14}\text{H}_{29}$	43°	(231°)
Methylpentadecylketon aus Palmitinsäure . . . . .	$\text{CH}_3\text{CO.C}_{15}\text{H}_{31}$	48°	(244°)
Methylhexadecylketon aus Margarinsäure . . . . .	$\text{CH}_3\text{CO.C}_{16}\text{H}_{33}$	52°	(252°)
Methylheptadecylketon aus Stearinsäure . . . . .	$\text{CH}_3\text{CO.C}_{17}\text{H}_{35}$	55°	(265°)

Die eingeklammerten Siedepunkte sind unter 100 mm Druck bestimmt.

Das **Pinakolin** entsteht aus dem Pinakon genannten Hexylen-glycol, dem Tetramethylglycol  $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ , durch Wasserentziehung, ferner aus Trimethylacetylchlorid und Zinkmethyl (S. 206). Durch Oxydation mit Chromsäure zerfällt es in Trimethyllessigsäure und Ameisensäure, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht es in Trimethylbrenztraubensäure über (s. d.). Durch Reduction liefert es Pinakolylalkohol (S. 132). Aus *homologen Pinakonen* sind homologe Pinakoline erhalten worden, so aus *Methylaethylpinakon*  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH}) \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$

das Aethyl-tertiäramylketon  $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{C.C.O.C}_2\text{H}_5$ , Sdep. 150°.

Das **Methylnonylketon** bildet den Hauptbestandtheil des Rautenöls aus *Ruta graveolens*, dem es durch Schütteln mit einer conc. Natriumbisulfatlösung entzogen werden kann.

#### Halogensubstitutionsproducte der Ketone, bes. des Acetons.

**Monochloracetone**  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ , Sdep. 119°, entsteht durch Einleiten von Chlor in kaltes Aceton (B. 20, R. 48; 25, 2629), am besten bei Gegenwart von Marmor (B. 26, 597); seine Dämpfe greifen die Augen heftig an.  **$\alpha$ -Dichloracetone**  $\text{CH}_3\text{COCHCl}_2$ , Sdep. 120°, durch Chloriren von Aceton und aus Dichloracetessigsäure (B. 15, 1165).  **$\beta$ -Dichloracetone**  $\text{ClCH}_2\text{CO.CH}_2\text{Cl}$ , Schmp. 45°, Sdep. 172—174°, aus  *$\alpha$ -Dichlorhydrin*  $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$  (s. d.) durch Oxydation mittelst Kaliumchromat und Schwefelsäure. Höhere Chloracetone s. B. 20, R. 48. Hervorgehoben sei noch das **symmetrische Tetrachloracetone**  $\text{Cl}_2\text{CH.COCHCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , Schmp. 48—49°, entsteht durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Chloranilsäure (B. 21, 318) und Triamidophenol (B. 22, R. 666) oder von Chlor auf Phloroglucin (B. 22, 1478).

**Perbromacetone**  $\text{CBr}_3\text{CO.CBr}_3$ , Schmp. 110—111°, aus Triamidophenol (B. 10, 1147) und aus Bromanilsäure (B. 20, 2040; 21, 2441), Brom und Wasser.

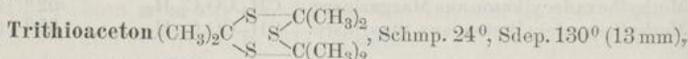
**Jodacetone**  $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{J}$ , stechend riechendes Oel, entsteht aus Aceton mit Jod und Jodsäure (B. 18, R. 330).  **$\beta$ -Dijodacetone**  $\text{CH}_2\text{J.CO.CH}_2\text{J}$ , aus Aceton und Chlorjod.

$\beta$ -Chlorisobutylmethylketon  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  und Di- $\beta$ -chlorisobutylketon  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CCl}(\text{CH}_3)_2$  sind die leicht zeretzlichen Additionsproducte von *Mesityloxyd* beziehungsweise *Phoron* und Salzsäure.  $\omega$ -Brombutylmethylketon s. *Acetobutylalkohol*.

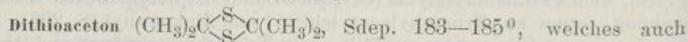
$\gamma$ -Dibromketone entstehen aus *Oxetonen* (s. d.) durch Addition von 2HBr, z. B.  $\gamma$ -Dibrombutylketon  $(\text{CH}_3\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CO}$ , aus Dimethyloxeton und 2HBr oder aus Diallylaceton (S. 218) durch Addition von 2HBr.

### Geschwefelte Abkömmlinge der Grenzketone.

**A. Thioketone und ihre Sulfone.** Bei der Einwirkung von *Schwefelwasserstoff* auf ein kaltes Gemisch von Aceton und conc. Salzsäure entsteht zunächst eine flüchtige Verbindung von höchst widerlichem, sich unglaublich rasch verbreitendem Geruch, wahrscheinlich das einfache Thioceton, das nicht näher untersucht ist. Als Endergebniss der Reaction wird das

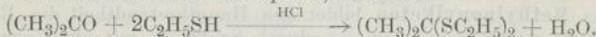


erhalten. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht es in das *Trisulfonacetone*  $[(\text{CH}_3)_2\text{CSO}_2]_3$ , Schmp.  $302^\circ$ , über, durch Destillation unter gewöhnlichem Druck verwandelt es sich in



durch Einwirkung von Phosphortrisulfid auf Aceton entsteht und durch Oxydation in *Disulfonacetone*  $[(\text{CH}_3)_2\text{CSO}_2]_2$ , Schmp.  $220\text{--}225^\circ$ , übergeht.

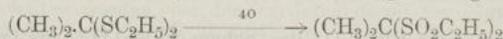
**B. Mercaptole und ihre Sulfone.** Während den *Acetalen* entsprechende Ketonabkömmlinge nicht bekannt geworden sind, lassen sich die den *Mercaptalen* entsprechenden Ketonabkömmlinge, die sog. *Mercaptole*, auf dieselbe Weise, am besten nämlich durch Einwirkung von Salzsäure auf Ketone und Mercaptane, darstellen:



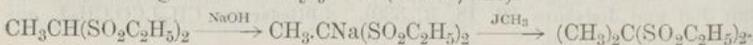
Sie sind wie die Mercaptale unangenehm riechende Flüssigkeiten.

*Acetonaethylmercaptop*, *Dithioethylidimethylmethan*  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ , Sdep.  $190\text{--}191^\circ$ , wird aus Mercaptan oder, um den unerträglichen Geruch des Mercaptans zu vermeiden, aus aethylthioschwefelsaurem Natrium (S. 153) und Salzsäure dargestellt. Es verbindet sich mit Jodmethyl (B. 19, 1787; 22, 2592). Aus einer Reihe einfacher und gemischter Ketone sind auf diese Weise die entsprechenden Mercaptole bereitet und meist durch Oxydation in die entsprechenden Sulfone verwandelt worden, von denen einige medicinische Verwendung gefunden haben.

**Sulfonal**, *Acetondiaethylsulfon*  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Schmp.  $126^\circ$ , wurde von Baumann entdeckt und von Kast 1888 als wirksames Schlafmittel in den Arzneischatz eingeführt. Es entsteht aus dem Acetonaethylmercaptop durch Oxydation mit Kaliumpermanganat:



und aus dem *Aethylidendiaethylsulfon* (S. 201) durch Behandlung mit Natronlauge und Methyljodid (A. 253, 147):



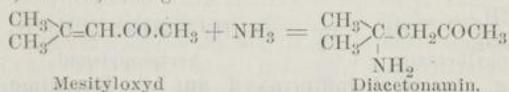
Trional, *Methylaethylketon-diaethylsulfon*, *Diaethylsulfonmethylaethylmethan*  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Schmp. 75°; Tetronal, *Propiondiaethylsulfon*  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Schmp. 85°; Propiondimethylsulfon  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$ , Schmp. 132—133°, und andere „Sulfonate“ werden entsprechend wie das Sulfonal bereitet und wirken ähnlich, während Acetondimethylsulfon  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$ , welches keine Aethylgruppe enthält, nicht mehr wie Sulfonal wirkt.

C. **Oxysulfonsäuren der Ketone.** Die Alkalisalze der Oxysulfonsäuren der Ketone liegen in den additionellen Verbindungen der Ketone mit Alkalibisulfiten vor, vgl. z. B. acetonoxy-sulfonsaures Natrium  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{matrix} \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{OH} \end{matrix}$  S. 209.

### Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Ketone.

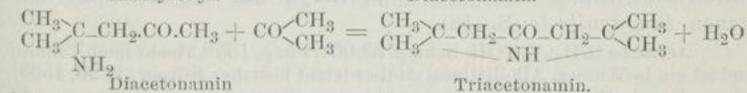
A. **Nitroverbindungen:** Pseudonitrole (S. 158) und Mesodinitroparaffine (S. 159) sind früher im Anschluss an die Mononitroparaffine abgehandelt worden.

B. **Ammoniak und Aceton** (Heintz, A. 174, 133; 198, 42): Bei der Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf Aceton entstehen zwei Basen: Diacetonamin und Triacetonamin. Man kann annehmen, dass durch das Ammoniak das Aceton condensirt wird, wie dies die Alkalien und Erdalkalien vermögen, und sich intermediär entstandenes Acetonammoniak mit Aceton oder Ammoniak mit *Mesityloxyd* zu Diacetonamin verbinden, das durch weitere Behandlung mit Aceton in Triacetonamin, mit Aldehyden in Vinyl-diacetonamin (B. 17, 1788), mit Cyanessigestern in ein  $\delta$ -Lactam (B. 26, R. 450) übergeht:



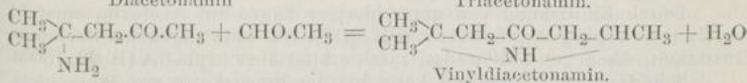
Mesityloxyd

Diacetonamin.



Diacetonamin

Triacetonamin.



Vinyl-diacetonamin.

Das **Diacetonamin** bildet eine farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, die beim Destilliren in Mesityloxyd und  $\text{NH}_3$  gespalten wird; umgekehrt verbinden sich Mesityloxyd und  $\text{NH}_3$  wieder zu Diacetonamin (B. 7, 1387). Es reagirt stark alkalisch und stellt eine Amidbase dar, die mit 1 Aeq. der Säuren krystallinische Salze liefert. Durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf das HCl-Salz entsteht Diacetonalkohol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}\text{CH}_3$  (s. d.), welcher durch Abspaltung von Wasser in Mesityloxyd übergeht. Harnstoffderivate des Diacetonamins s. B. 27, 377.

Durch Oxydation mittelst Chromsäuremischung entstehen aus Diacetonamin Amidoisobuttersäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$  (Propalanin) und Amidoisovaleriansäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ .

Das **Triacetamin** krystallisirt wasserfrei in Nadeln, die bei 39,6° schmelzen; mit 1 Mol. Wasser bildet es grosse quadratische Tafeln, die bei 58° schmelzen. Es ist eine Imidbase (S. 160), die schwach alkalisch reagirt; bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf ihr HCl-Salz entsteht die Nitrosoaminverbindung  $C_9H_{16}ON.NO$ , die bei 73° schmilzt und mit Natronlauge gekocht Phoron liefert. Durch Salzsäure wird aus der Nitrosoverbindung wieder Triacetamin regenerirt.

Aus dem Triacetamin entsteht durch Aufnahme von 2H, indem die CO Gruppe in CH.OH verwandelt wird, ein Alkamin  $C_9H_{18}NO$ , das als Tetramethyl-ketopiperidin aufzufassen ist. Letzteres bildet durch Entziehung von Wasser die Base  $C_9H_{17}N$ , Triacetamin, welche dem Tropidin  $C_8H_{13}N$  nahe steht (B. 16, 2236; 17, 1788).

### C. Ketoxime (V. Meyer).

Die Ketoxime bilden sich im allgemeinen etwas schwieriger als die Aldoxime. Es ist meist vortheilhaft, das Hydroxylamin in stark alkalischer Lösung zur Anwendung zu bringen (B. 22, 605; A. 241, 187). In ihren Eigenschaften sind sie den Aldoximen sehr ähnlich. Sie werden wie diese durch Säuren in ihre Generatoren gespalten und durch Natriumamalgam und Essigsäure in *primäre Amine* (S. 162) übergeführt. Von den Aldoximen unterscheiden sie sich charakteristisch durch ihr Verhalten gegen Säurechloride oder Essigsäureanhydrid, indem sie theils Säureester geben, theils durch diese Reagentien und durch HCl in Eisessig, in Säureamide umgewandelt werden (sog. Beckmann'sche Umlagerung, B. 20, 506, 2580; vgl. auch B. 24, 4018):



Durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf die Ketoxime entstehen *Pseudonitrole* (S. 158).

**Acetoxim** ( $\text{CH}_3)_2\text{C:NOH}$ , Schmp. 59-60°, Sdep. 135°, riecht nach Chloral und ist ein in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslicher Körper (B. 20, 1505).

Durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Acetoxim entsteht der Unterchlorigsäure-ester  $(\text{CH}_3)_2\text{C:N.OCl}$ , eine angenehm riechende Flüssigkeit, die gegen 134° siedet, rasch erhitzt aber explodirt (B. 20, 1505).

Sein Hydroxylwasserstoff kann bei der Einwirkung von Säurechloriden oder -anhydriden durch Säureradicale ersetzt werden (B. 24, 3537). Mittelst Natriumalkoholat entsteht die Na-Verbindung, welche mit Alkylhaloïden Alkyläther  $(\text{CH}_3)_2\text{C:N.OR}$  bildet; letztere zerfallen beim Kochen mit Säuren in Aceton und alkylierte Hydroxylamine  $\text{NH}_2\text{OR}$  (B. 16, 170). Die höheren Acetoxime zeigen ein ganz analoges Verhalten.

**Methyläthylketoxim**, Sdep. 152—153°. **Methyl-n-propylketoxim**, angenehm riechendes Oel. **Methyl-isopropylketoxim**, Sdep. 157—158°. **Methyl-normalbutylketoxim**, Sdep. 185°. **Methyltertärbutylketoxim**, Schmp. 74—75°. **n-Butyronoxim**, Sdep. 190—195°. **Isobutyronoxim**, Schmp. 6—8°, Sdep. 181—185°. **Methylnonylketoxim**, Schmp. 42°. **Caprylonoxim**, Schmp. 20°. **Nonylonoxim**, Schmp. 12°. **Lauronoxim** ( $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ) $_2\text{C:N.OH}$ , Schmp. 39—40°. **Myriston-**

oxim (C.  
59°.

stehen  
schon in  
gehen (

B.  
methylene  
Bismethy

513; 21

wirkung  
Phenylh  
Kupferl  
Aldehyd

bis 208

mittelba

aus 1,3-

chend v  
Kochen  
CHCl<sub>2</sub>C  
chlorac  
(B. 25,

riechend  
28°, Sd

wassere

wende

Die zun  
und (CH

und Me

entsteht  
amin (

mit ver

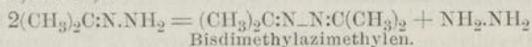
Wasser  
Mesityl  
Hydrox

der es  
Aceton

oxim (C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>)<sub>2</sub>C:N.OH, Schmp. 51°. **Palmitonoxim** (C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>)<sub>2</sub>C:N.OH, Schmp. 59°. **Stearonoxim** (C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>)<sub>2</sub>C:N.OH, Schmp. 62—63°.

#### D. Ketazine (Curtius und Thun).

Bei der Einwirkung von überschüssigem Hydrazin auf Ketone entstehen die unbeständigen secundären unsymmetrischen Hydrazine, die schon in der Kälte in die gegen Alkalien sehr beständigen Ketazine übergehen (B. 25, R. 80):



**Bisdimethylazimethylen** [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:N]<sub>2</sub>, Sdep. 131°; **Bismethyläthylazimethylen**, Sdep. 168—172°; **Bismethylpropylazimethylen**, Sdep. 195—200°; **Bismethylhexylazimethylen**, Sdep. 290°; **Bisdiaethylazimethylen**, Sdep. 190—195°.

E. **Ketonphenylhydrazone** (E. Fischer, B. 16, 661; 17, 576; 20, 513; 21, 984). Die Phenylhydrazone der Ketone entstehen bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ketone. Man versetzt so lange das Phenylhydrazin mit dem Keton, bis eine Probe des Gemisches alkalische Kupferlösung nicht mehr reducirt. Sie verhalten sich ähnlich wie die Aldehydphenylhydrazone (S. 204).

**Acetonphenylhydrazon** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:N<sub>2</sub>HC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Schmp. 16°, Sdep. 165° (91 mm).

**Methyl-n-propylketonphenylhydrazon** (CH<sub>3</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)C:N<sub>2</sub>HC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Sdep. 205 bis 208° (100 mm).

#### Olefin- und Diolefinketone.

Derartige Verbindungen sind durch Condensation von Aceton unmittelbar erhalten worden: Mesityloxyd und Phoron (S. 210), sowie aus 1,3-Ketonalkoholen durch Abspaltung von Wasser.

**Aethylidenaceton** CH<sub>3</sub>CH=CH.COCH<sub>3</sub>, Sdep. 122°, riecht ähnlich stehend wie Crotonaldehyd und entsteht aus *Hydracetylaceton* (s. d.) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (B. 25, 3166). **Heptachloräthylidenaceton** CHCl<sub>2</sub>CCl=CCL.CO.CCl<sub>3</sub>, Sdep. 182—185° (13—15 mm), wurde aus *Trichloracetyltetrachlorcrotonsäure* durch Erhitzen mit Wasser erhalten (B. 25, 2695).

**Mesityloxyd** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH.CO.CH<sub>3</sub>, Sdep. 130°, eine pfeffermünzähnlich riechende Flüssigkeit, und **Phoron** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH.CO.CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Schmp. 28°, Sdep. 196°, entstehen nebeneinander beim Behandeln von Aceton mit wasserentziehenden Mitteln, wie ZnCl<sub>2</sub>, CaO, SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> und HCl. Am besten wendet man HCl an, mit dem man Aceton unter guter Kühlung sättigt. Die zunächst entstandenen Salzsäureadditionsproducte (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCL.CH<sub>2</sub>.COCH<sub>3</sub> und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCL.CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CCL(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> werden durch Alkalilauge zersetzt und Mesityloxyd und Phoron durch Destillation getrennt. Mesityloxyd entsteht auch durch Erhitzen von *Diacetonalkohol* (s. d.) und *Diacetonamin* (S. 215) für sich, ferner neben Aceton durch Erhitzen von Phoron mit verdünnter Schwefelsäure, durch die es schliesslich ebenfalls unter Wasseraufnahme in zwei Moleküle Aceton gespalten wird (A. 180, 1). Das Mesityloxyd addirt zwei, das Phoron vier Atome Brom, beide liefern mit Hydroxylamin Oxime.

**Geschichte.** Das Mesityloxyd wurde 1838 von Kane entdeckt, der es neben Mesitylen durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Aceton erhielt. Kane betrachtete das Aceton damals als Alkohol und

nannte es *Mesitylkohol*. In dem Mesityloxyd und Mesitylen (s. d.) glaubte er Verbindungen gefunden zu haben, die sich zu dem Mesitylalkohol oder Aceton verhalten wie Aethyläther oder Aethyloxyd und Aethylen zu Aethylalkohol. Kekulé entwickelte die später von Claisen begründete Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}_3$  für das Mesityloxyd. Das Phoron wurde von Baeyer entdeckt und die Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  von Claisen aufgestellt (A. 180, 1).

**3-Isopropylallyl-methylketon**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_3$ , Sdep. 173 bis 174°, ist eine durchdringend nach Amylacetat riechende Flüssigkeit, die durch Destillation von *Cineolsäureanhydrid* (s. d.) entsteht und mit Chlorzink behandelt in *m-Dihydroxytol* (s. d.) übergeht (A. 258, 323). **Isoamylidenacetone**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$ , Sdep. 180° (B. 27, R. 121).

**Diallylacetone**  $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COCH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}=\text{CH}_2$ , Sdep. 116° (70 mm), entsteht aus Diallyl-acetondicarbonsäureester (vgl. Oxetone).

**Pseudoionon**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}=\text{CH}.\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}.\text{COCH}_3$ , Sdep. 143—145° (12 mm) entsteht aus Citral (S. 205) und Aceton. Es verwandelt sich, mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, in Jonon, ein mit dem Irisaroma isomeres hydroaromatisches Keton, das auch sehr ähnlich wie das Irisaroma riecht (B. 26, 2699).

#### 4. Einbasische Säuren, Monocarbonsäuren.

Die Carbonsäuren sind durch die Carboxyl genannte Atomgruppe  $-\text{CO}.\text{OH}$  gekennzeichnet, in welcher der Wasserstoff durch Metalle und Alkoholradicale unter Bildung von Salzen und Estern ersetzt werden kann. Sie können mit den Sulfosäuren (S. 152) verglichen werden.

Nach der Zahl der in ihnen enthaltenen Carboxyle, durch welche die Basicität der Carbonsäuren bedingt wird, unterscheidet man ein-, zwei-, dreibasische Säuren u. s. w. oder Mono-, Di- und Tri- u. s. w. Carbonsäuren:

$\text{CH}_3.\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})_3$
Essigsäure	Malonsäure	Tricarballysäure
einbasisch	zweibasisch	dreibasisch.

Die einbasischen gesättigten Säuren können als Verbindungen der Carboxylgruppe mit den Alkylradicalen aufgefasst werden und werden gewöhnlich als Fettsäuren bezeichnet, sie entsprechen den gesättigten Alkoholen und Aldehyden. Durch Austritt von 2 oder 4 Atomen Wasserstoff leiten sich von ihnen die ungesättigten Säuren der Acrylsäure- und Propiolsäure-reihe ab, welche den ungesättigten Alkoholen und Aldehyden entsprechen.

Man unterscheidet:

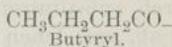
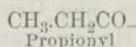
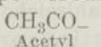
A. Paraffinmonocarbonsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  Ameisensäure- oder Essigsäurereihe,

B. Olefinmonocarbonsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$  Oelsäure- oder Acrylsäurereihe,

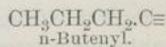
C. Acetylenmonocarbonsäuren  $C_nH_{2n-4}O_2$  Propiolsäurereihe,  
 D. Diolefinarbonsäuren  $C_nH_{2n-4}O_2$ .

Nomenclatur. Die Namen sämtlicher Carbonsäuren endigen auf „säure“: Ameisensäure, Essigsäure u. s. w. Die „Genfer Nomenclatur“ (S. 48) leitet die Namen der Carbonsäuren, wie die der Alkohole (S. 112), Aldehyde (S. 188) und Ketone (S. 207) von den entsprechenden Kohlenwasserstoffen ab, also Ameisensäure = [*Methansäure*], Essigsäure = [*Aethansäure*] u. s. w.

Als Radical der Säure bezeichnet man den mit der Hydroxylgruppe verbundenen Rest:



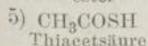
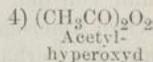
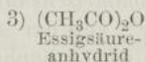
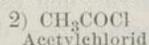
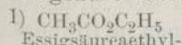
Die Namen der in den Säureradicalen mit Sauerstoff verbundenen dreierwerthigen Kohlenwasserstoffreste bezeichnet man durch Einschlebung der Silbe „en“ in den Namen des entsprechenden Alkoholradicals:



Die Gruppe  $CH\equiv$  nennt man indessen nicht nur Methenylgruppe, sondern auch Methingruppe.

#### Uebersicht über die Abkömmlinge der Monocarbonsäuren.

Durch Veränderung der Carboxylgruppe leiten sich zahlreiche Körperklassen von einer Säure ab, von denen bei den Fettsäuren nur die Salze in unmittelbarem Anschluss an jede Säure abgehandelt werden. Die anderen Körperklassen werden nach den Fettsäuren für sich besprochen, es sind: 1) die beim Ersatz des Wasserstoffs der Carboxylgruppe durch Alkoholradicale entstehenden Ester (S. 249). Die Verbindungen der Säureradicalen mit Halogenen, besonders mit Chlor: 2) die Chloride (*Bromide* und *Jodide*) der Säuren (S. 253). Die Verbindungen der Säureradicalen mit O: 3) die Säureanhydride (S. 256); mit  $O_2$ : 4) die Säurehyperoxyde (S. 257); mit SH: 5) die Thiosäuren (S. 257); mit  $NH_2$ : 6) die Säureamide (S. 258) und 7) die Säurenitrile (S. 261). Von der Essigsäure leiten sich daher ab:



Neben die Säureamide und Nitrile stellen sich: 8) Amidchloride (S. 264), 9) Imidchloride (S. 264), 10) Imidoäther (S. 265), 11) Thioamide (S. 265), 12) Amidine (S. 265), 13) Hydroxamsäuren (S. 266), 14) Nitrolsäuren (S. 157), 15) Amidoxime (S. 266).

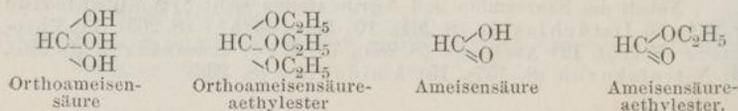
- |  |   |   |
|--|---|---|
| 8) $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{NH}_2$<br>Acetamidchlorid<br>unbeständig  | 9) $\text{CH}_3\text{CCl:NH}$<br>Acetimidchlorid<br>unbeständig   | 10) $\text{CH}_3\text{C}\begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$<br>Acetimidäthyl-<br>äther |
| 11) $\text{CH}_3\text{C}\begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{S} \end{array}$<br>Thioacetamid                | 12) $\text{CH}_3\text{C}\begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$<br>Acetamidin      | 13) $\text{CH}_3\text{C}\begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{NOH} \end{array}$<br>Acethydroxamsäure                  |
| 14) $\text{CH}_3\text{C}\begin{array}{l} \diagup \text{NO}_2 \\ \diagdown \text{NOH} \end{array}$<br>Aethylnitrosäure (S. 157) | 15) $\text{CH}_3\text{C}\begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{N.OH} \end{array}$<br>Acetamidoxim. |   |

Ferner leiten sich von einer Carbonsäure durch Ersatz der Wasserstoffatome des mit der Carboxylgruppe verbundenen Radicals durch substituierende Atome oder Gruppen zahlreiche Verbindungen ab, von denen nur die Halogensubstitutionsproducte im Anschluss an die oben aufgezählten Umwandlungsproducte der Fettsäuren abgehandelt werden.

Aus allen diesen Abkömmlingen lassen sich durch einfache Reactionen die Fettsäuren selbst wiedergewinnen.

In der Einleitung zu den sauerstoffhaltigen Abkömmlingen der Methankohlenwasserstoffe wurde bereits angedeutet, dass man Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren als Anhydride nicht existenzfähiger zweisäuriger bezw. dreisäuriger Alkohole auffassen kann, bei denen die Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen würden (S. 109). Bei den Aldehyden war an diese Auseinandersetzung zu erinnern, denn es waren z. B. in den Acetalen Aether dieser in freiem Zustand gewöhnlich nicht existenzfähigen Glycole und im Chloralhydrat ein solches Glycol selbst zu beschreiben. Auch die den Carbonsäuren entsprechenden dreisäurigen Alkohole sind nicht existenzfähig, aber Aether derselben sind ebenfalls bekannt. Man hat für die hypothetischen dreisäurigen Alkohole, als deren Anhydride die Carbonsäuren zu betrachten sind, einen besonderen Namen eingeführt: man nennt sie die den Carbonsäuren entsprechenden Orthosphären, sich damit an die Bezeichnung der dreibasischen Phosphorsäure als *Orthophosphorsäure*  $\text{PO}(\text{OH})_3$  anlehnend (A. 139, 114; J. (1859), 152; B. 2, 115).

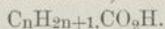
Man spricht also von der „*hypothetischen Orthoameisensäure*“ und von den „*Orthoameisensäureestern*“, den Estern der „dreibasischen Ameisensäure“, von der *Ameisensäure* — die man im Hinblick auf das Verhältniss der Orthophosphorsäure zur *Metaphosphorsäure*  $\text{PO}(\text{OOH})$  als *Metaameisensäure* bezeichnen könnte — und den *Ameisensäureestern*:



Das der Orthoameisensäure entsprechende Chlorid, Bromid und Jodid ist das *Chloroform*, das *Bromoform* und das *Jodoform*.

Nur bei der Ameisensäure beanspruchen die *Orthosäurederivate* eine besondere Bedeutung, sie werden im Anschluss an die Abkömmlinge der gewöhnlichen Ameisensäure abgehandelt. Die Namen der in den Orthosäuren angenommenen Reste der Alkoholradicale werden aus den Namen der Alkyle durch Einschlebung der Silbe „en“ gebildet:  $\text{CH}\equiv$  Methenyl (oder Methin),  $\text{CH}_3\text{C}\equiv$  Aethenyl (S. 219).

#### A. Einbasische gesättigte Säuren, Paraffinmonocarbonsäuren



Das erste Glied der Reihe ist die Ameisensäure  $\text{H.COOH}$ . Diese Säure unterscheidet sich von den sämtlichen homologen und den ungesättigten Monocarbonsäuren dadurch, dass sie nicht nur den Charakter einer einbasischen Carbonsäure, sondern auch den eines Aldehydes zeigt. Man könnte sie als *Oxyformaldehyd*  $\text{HO.C}\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$  bezeichnen, wenn man den Aldehydcharakter im Namen zum Ausdruck bringen wollte. Im chemischen Verhalten steht sie der *Glyoxylsäure*  $\text{CHO.CO}_2\text{H}$  (s. d.) näher als der Essigsäure. Vor der Essigsäure und ihren Homologen soll daher die Ameisensäure mit ihren Abkömmlingen betrachtet werden.

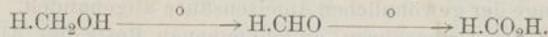
#### Die Ameisensäure und ihre Abkömmlinge.

Nicht nur der aldehydische Charakter zeichnet die Ameisensäure vor der Essigsäure und ihren Homologen aus, sondern auch das Fehlen eines dem Acetylchlorid (s. d.) und Essigsäureanhydrid (s. d.) entsprechenden Chlorides und Anhydrides. Dagegen entsteht aus der Ameisensäure durch Wasserentziehung das *Kohlenoxyd*, eine Umwandlung, wie sie keine der höheren Homologen zeigt. Das Nitril (S. 224) der Ameisensäure, die *Blausäure* oder *Cyanwasserstoffsäure*, zeigt abweichend von den indifferenten Nitrilen der Homologen den Charakter einer Säure. Die Ameisensäure ist eine 12mal stärkere Säure als die Essigsäure, wie die aus dem elektrischen Leitvermögen abgeleiteten Affinitätsconstanten zeigen (Ostwald).

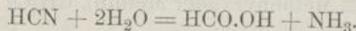
Als Anhang schliessen wir der Ameisensäure das Kohlenoxyd  $\text{CO}$  und dessen stickstoffhaltigen Abkömmlinge, die sog. *Isocyanitrile* oder *Carbylamine*  $\text{C}=\text{N}-\text{R}'$  an.

**Ameisensäure**  $\text{HCO.OH}$ , *Acidum formicicum*, findet sich im freien Zustande in den Ameisen, in den Raupen des Processionsspinners: *Bombyx processionea*, den Brennesseln, Fichtennadeln

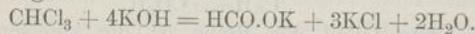
und in verschiedenen thierischen Secreten (Schweiss), und kann durch Destillation dieser Substanzen mit Wasser gewonnen werden. Künstlich entsteht sie 1) Durch Oxydation des ihr entsprechenden primären Methylalkohols und des Formaldehydes:



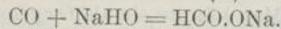
2) Durch Erhitzen von Cyanwasserstoff, dem Nitril der Ameisensäure, mit Alkalien oder Säuren:



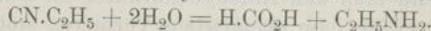
3) Aus Chloroform (Dumas) und aus Chloral (Liebig) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge:



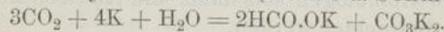
Bemerkenswerth ist 4) die directe Bildung von Salzen der Ameisensäure durch Einwirkung von CO auf conc. Kalilauge bei 100°, oder leichter auf Natronkalk bei 200–220° (Berthelot, A. 97, 125; Geuther, A. 202, 317; Merz und Tibiriçá, B. 13, 718):



5) Aus Isocyaniden oder Carbylaminen durch Säuren (S. 233):



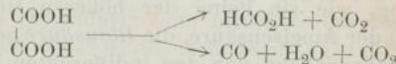
6) Durch Reduction von Kohlensäure bei der Einwirkung von feuchtem Kohlendioxyd auf Kalium (Kolbe u. Schmitt, A. 119, 251):



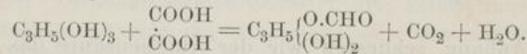
Aehnlich werden Ammoniumcarbonat und wässrige Lösungen primärer Carbonate von Natriumamalgam, ferner Zinkcarbonat von Kalilauge und Zinkstaub zu Formiaten reducirt.

7) Gewöhnlich stellt man die Ameisensäure aus Oxalsäure dar, am besten durch Erhitzen mit Glycerin (Berthelot).

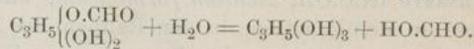
Erhitzt man Oxalsäure für sich, so zerfällt sie in Kohlensäure und Ameisensäure, oder Kohlenoxyd und Wasser, wobei die letztere Zersetzung vorwiegt:



Erhitzt man dagegen die Oxalsäure ( $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) mit Glycerin auf 100–110° in einem Destillationsapparat, so entsteht unter Kohlensäureentwicklung zunächst *Mono-*(und *Di-*)*formin*, d. h. der *Monoameisensäureester des Glycerins*:



Bei weiterem Eintragen krystallisirter Oxalsäure spaltet sich letztere zunächst in wasserfreie Oxalsäure  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$  und Wasser, welches das Monoformin in Glycerin und überdestillirende Ameisensäure zerlegt:



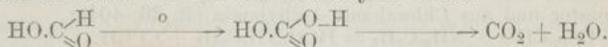
Man erhält so eine anfangs sehr verdünnte, später 56 pctige Amei-

sensäure: Wendet man gleich anfangs entwässerte Oxalsäure an, so erhält man eine 95–98 pctige Ameisensäure.

Um *wasserfreie Ameisensäure* darzustellen zerlegt man das aus der verdünnten Säure mit Bleioxyd oder Bleicarbonat erhaltene Bleiformiat bei 100° durch Schwefelwasserstoff, oder entwässert hochprocentige Ameisensäure mit  $B_2O_3$  (B. 14, 1709).

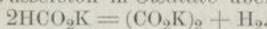
Die wasserfreie Ameisensäure schmilzt bei +8,6°, siedet bei 100,6° (760 mm) und zeigt bei 20° das spec. Gew. 1,22. Sie besitzt einen stechenden Geruch und erzeugt auf der Haut Blasen. Mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether und bildet mit Wasser ein Hydrat  $4CH_2O_2 + 3H_2O$ , das constant bei 107,1° (760 mm) siedet, unter Dissociation in Ameisensäure und Wasser.

Auf 160° erhitzt zerfällt die Ameisensäure in  $CO_2$  und Wasserstoff. Die gleiche Zersetzung erleidet sie schon bei gewöhnlicher Temperatur durch die Einwirkung von pulverförmigem Rhodium, Iridium und Ruthenium, weniger leicht durch Platinschwamm. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure zerfällt die Ameisensäure in *Kohlenoxyd* und Wasser. Aus der Aldehydnatur der Ameisensäure erklären sich ihre reducirenden Eigenschaften, ihre Fähigkeit aus Silberlösungen Silber, aus Quecksilberoxyd Quecksilber zu fällen, während sie selbst zu *Kohlensäure* oxydirt wird:

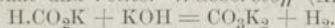


**Formiate.** Die Salze der Ameisensäure sind in Wasser leicht löslich mit Ausnahme des in 36 Theilen kalten Wassers löslichen Bleisalztes  $(HCO_2)_2Pb$ , das in glänzenden Nadeln krystallisirt, und des Silbersalzes  $HCO_2Ag$ , das sich am Licht rasch schwärzt.

**Zersetzungen der Formiate.** 1) Die Alkalisalze gehen bei 250° unter Entwicklung von Wasserstoff in *Oxalate* über:

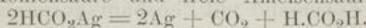


2) Durch Erhitzen von Kaliumformiat mit Kaliumhydroxyd entsteht Kaliumcarbonat und *reiner Wasserstoff* (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 38):



3) Das Ammoniumformiat geht beim Erhitzen auf 230° in *Formamid* über:  $H.CO_2NH_4 \xrightarrow[230^\circ]{-H_2O} H.CONH_2$ .

4) Das Silbersalz und Quecksilbersalz zersetzen sich beim Erwärmen in *Metall*, Kohlensäure und freie Ameisensäure:

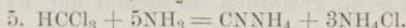
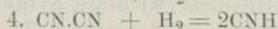
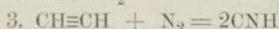
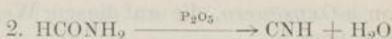


5) Das Calciumsalz liefert beim Erhitzen mit den Calciumsalzen der höheren Fettsäuren: *Aldehyde* (S. 186).

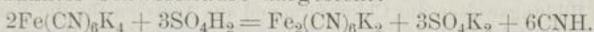
Die *Monochlorameisensäure*  $CClO.OH$  wird als Chlorkohlensäure im Anschluss an die Kohlensäure beschrieben werden.

**Ester der Ameisensäure:** angenehm riechende Flüssigkeiten, entstehen 1) aus Ameisensäure Alkohol und Salzsäure oder Schwefel-





Der Cyanwasserstoff wird aus Metalleyaniden, besonders aus gelbem Blutlaugensalz oder Ferrocyankalium durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure dargestellt:

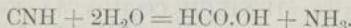


Der so erhaltenen wässrigen Blausäure wird durch Destillation über Chlorealcium oder Phosphorpentoxyd das Wasser entzogen.

Geschichte. Der Cyanwasserstoff wurde 1782 von Scheele entdeckt. Wasserfrei erhielt ihn Gay-Lussac 1811 im Verlaufe seiner berühmten Untersuchungen über das Radical Cyan. Er erkannte in der Cyanwasserstoff- oder Blausäure die Wasserstoffverbindung eines aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehenden Radicales, für welches er den Namen Cyanogène (*ζῆλαρος* blau, *γεννάω* hervorbringen) vorschlug.

Eigenschaften. Der wasserfreie Cyanwasserstoff ist eine bewegliche Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,697 bei 18°, die bei -15° krystallinisch erstarrt und bei +26,5° siedet. Er besitzt einen eigenthümlichen, kratzenden, an Bittermandelöl erinnernden Geruch, und ist äusserst giftig. Er ist eine schwache Säure und färbt blauen Lackmus schwach röthlich. Seine Alkalisalze werden durch Kohlensäure zerlegt. Aehnlich den Halogenwasserstoffen reagirt er mit Metalloxyden unter Bildung von Metalleyaniden. Aus der Lösung von Silbernitrat fällt er Silbercyanid CNAg als weissen käsigen Niederschlag (Anorgan. Ch. 7. Aufl. S. 262).

Umwandlungen. 1) Die wässrige Blausäure zersetzt sich sehr leicht beim Stehen, unter Bildung von Ammoniumformiat und braunen Körpern; bei Gegenwart einer geringen Menge starker Säuren ist sie beständiger. Mit Mineralsäuren erwärmt, zerfällt sie unter Wasseraufnahme in Ameisensäure und Ammoniak:



2) Trockener Cyanwasserstoff vermag sich direct mit den gasförmigen Halogenwasserstoffen zu vereinigen (S. 229) zu krystallinischen Verbindungen; mit Salzsäure wahrscheinlich zu *Formimidchlorid* ( $\text{H}\cdot\text{CCl}=\text{NH}$ )<sub>2</sub>HCl (B. 16, 352). Cyanwasserstoff verbindet sich auch additionell mit einigen Metallchloriden, wie Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, SbCl<sub>5</sub>.

3) Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) wird Cyanwasserstoff in Methylamin verwandelt (S. 162).

4) Cyanwasserstoff verbindet sich unter Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoffbindung mit *Aldehyden* und *Ketonen* zu Cyan-

hydrinen, den *Nitrilen* von  $\alpha$ -Oxysäuren, die auf diesem Weg kernsynthetisch erhalten werden können.

Von besonderer Bedeutung ist diese wichtige Synthese für den Aufbau der Aldosen (s. d.) geworden, zu denen der Traubenzucker gehört.

**Constitution.** Die Bildung der Blausäure aus Formamid einer- und ihre Umwandlung in ameisensaures Ammonium andererseits befürworten, sie als Nitril der Ameisensäure aufzufassen (vgl. Säurenitrile). Ebenso sprechen die Bildungsweisen aus Chloroform und aus Acetylen für die Formel  $\text{H.C}\equiv\text{N}$ . Die Ersetzbarkeit des mit Kohlenstoff verbundenen Wasserstoffs durch Metalle zeigen auch das *Acetylen* (S. 90) und andere mit negativen Gruppen versehene Kohlenstoffverbindungen, wie die *Nitroethane* (S. 156). Allein von den Salzen leiten sich durch Ersatz der Metallatome durch Alkyle zwei Klassen von Verbindungen ab. Die eine enthält, wie es die Formel  $\text{H.C}\equiv\text{N}$  verlangt, die Alkyle an Kohlenstoff gebunden: Nitrile der Monocarbonsäuren, wie  $\text{CH}_3\text{-CN}$ , die andere aber enthält die Alkyle an Stickstoff gebunden: Isonitrile oder Carbylamine, wie  $\text{C}\equiv\text{N.CH}_3$ . Letztere sind stickstoffhaltige Abkömmlinge des *Kohlenoxyds*, die im Anschluss an diese Verbindung (S. 232) abgehandelt werden. In mancher Hinsicht erinnert das Verhalten der Blausäure an das der Isonitrile und man hat in neuester Zeit daher auch die Formel  $\text{HN}=\text{C}$  für Blausäure in Betracht gezogen (A. 270, 328).

**Nachweis.** Um geringe Mengen Blausäure im freien Zustande oder in ihren löslichen Metallsalzen nachzuweisen, sättigt man die Lösung mit Kalilauge, fügt eisenoxydhaltige Eisenoxydsalzlösung hinzu und kocht kurze Zeit. Hierauf fügt man Salzsäure hinzu, um die gefällten Eisenoxyde zu lösen; ungelöst bleibendes Berlinerblau (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 464) beweist die Anwesenheit von Cyanwasserstoff (S. 6). Noch empfindlicher ist folgende Reaction. Man fügt zu der Blausäurelösung einige Tropfen gelbes Schwefelammonium und verdampft zur Trockniss; es hinterbleibt dann Schwefelcyanammonium, das Eisenoxydsalzlösungen dunkelroth färbt.

**Polymerisation der Blausäure.** Bei längerem Stehen von wässriger Blausäure mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, oder aus wasserfreier, mit einem Stückchen Cyankalium versetzter Blausäure scheiden sich neben braunen Körpern weisse in Aether lösliche Krystalle, von derselben procentischen Zusammensetzung wie Blausäure ab. Da sie sich beim Kochen in *Glycocol*  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  (s. d.), Kohlensäure und Ammoniak spalten, so hält man sie für: *Amidomalonsäurenitril*  $(\text{CN})_2\text{CHNH}_2$  (B. 7, 767). Bei  $180^\circ$  zersetzen sie sich explosionsartig unter theilweiser Rückbildung von Blausäure.

**Salze der Blausäure:** Cyanide und Doppelcyanide. Bei der grossen Bedeutung, welche einige Cyanide und Doppelcyanide für die analytische Chemie haben, sind die Cyanmetalle, wie auch die Blausäure selbst, bereits in der anorg. Chemie an verschiedenen Stellen berücksichtigt. In der organischen Chemie dienen die Metallcyanide zur Einführung der *Cyangruppe* in Kohlenstoffverbindungen: vgl. *Säurenitrile*,  $\alpha$ -*Ketonsäuren* u. a. m.

Die Cyanide der Alkalimetalle können durch directe Einwirkung dieser Metalle auf *Cyngas* erhalten werden; so verbrennt Kalium in *Cyngas* mit rothem Licht zu Cyankalium:  $C_2N_2 + K_2 = 2CNK$ . Sie bilden sich auch beim Erhitzen stickstoffhaltiger organischer Verbindungen mit Alkalimetallen (S. 6). Die stark basischen Metalle lösen sich in Cyanwasserstoff zu Cyaniden. Allgemeiner ist ihre Bildung bei der Einwirkung von Blausäure auf Metalloxyde und Metallhydroxyde:  $CNH + KOH = CNK + H_2O$ ;  $2CNH + HgO = Hg(CN)_2 + H_2O$ . Die unlöslichen Cyanide der Schwermetalle werden am besten durch doppelte Umsetzung der Metallsalze mit Cyankalium gewonnen.

Die Cyanide der leichten Metalle, namentlich der Alkali- und Erdalkalimetalle, sind in Wasser leicht löslich, reagiren alkalisch und werden schon durch Kohlensäure zerlegt, unter Ausscheidung von Cyanwasserstoff; dagegen sind sie in der Glühhitze sehr beständig. Die Cyanide der schweren Metalle sind dagegen in Wasser meist unlöslich und werden nur durch starke Säuren zerlegt; beim Glühen zerfallen die Cyanide der edlen Metalle in *Cyngas* und Metalle.

Von den einfachen Cyaniden sind für die organische Chemie die folgenden besonders wichtig:

1) **Cyankalium** CNK. Darstellung, Eigenschaften und technische Verwendung dieses Körpers, der ebenso giftig wie Blausäure ist, vgl. Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 313, 463.

Die wässerige oder alkoholische Lösung bräunt sich an der Luft und zersetzt sich, schneller beim Kochen, in ameisensaures Kalium und Ammoniak. Beim Schmelzen an der Luft, wie auch mit leicht reducibaren Metalloxyden, nimmt das Cyankalium Sauerstoff auf und verwandelt sich in *isocyansaures Kalium* (s. d.). Mit Schwefel geschmolzen bildet es *Schwefelcyankalium* (s. d.).

2) **Cyanammonium**, *Ammoniumcyanid*  $CNNH_4$  entsteht: durch directe Vereinigung von CNH mit Ammoniak, beim Erhitzen von Kohle in Ammoniakgas, durch Einwirkung von Ammoniak auf *Chloroform* (S. 224, 231) durch Einwirkung der dunklen electrischen Entladung auf *Methan* und Stickstoff, beim Durchleiten von *Kohlenoxyd* mit Ammoniak durch glühende Röhren. Man erhält es am besten durch Sublimation eines Gemenges von Cyankalium oder trockenem Ferrocyankalium mit Salmiak. Es bildet farblose Würfel, ist in Alkohol leicht löslich und sublimirt schon bei  $40^\circ$  unter theilweiser Zersetzung in  $NH_3$  und CNH. Beim Aufbewahren färbt es sich dunkel und erleidet Zersetzung. Mit Formaldehyd bildet es *Methylenamidoacetonitril* (vgl. Glycocoll).

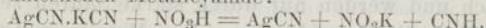
**Quecksilbercyanid**  $Hg(CN)_2$  wird durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Blausäure erhalten, oder am besten durch Kochen von Berlinerblau (8 Th.) und Quecksilberoxyd (1 Th.) mit Wasser, bis die blaue Färbung verschwunden ist. Es löst sich leicht in heissem Wasser (in 8 Th.

kalten Wassers) und krystallisirt in glänzenden quadratischen Säulen. Beim Erhitzen zerfällt es in *Cyngas* (s. d.) und Quecksilber.

**Silbercyanid**  $\text{AgCN}$  vgl. Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 389.

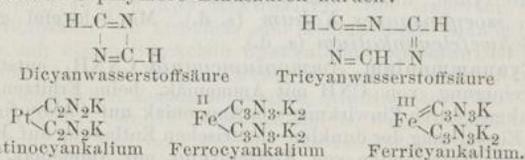
**Cyankalium** dient vor allem dazu, Säurenitrile verschiedener Art darzustellen, indem man es in Doppelzersetzung bringt mit Halogenalkylen, alkylschwefelsauren Salzen, halogensubstituirten Fettsäuren. In manchen Fällen ist **Cyanquecksilber** oder **Cyansilber** geeigneter, z. B. zur Darstellung der  *$\alpha$ -Ketonsäurenitrile* (s. d.) aus den Säurechloriden oder -bromiden. Bemerkenswerth ist, dass durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Cyansilber sog. *Isonitrile* oder *Carbylamine* entstehen, in denen das Alkoholradical mit Stickstoff verbunden ist. Ueber die Erklärung dieser Reaction s. S. 232.

**Zusammengesetzte Metalleyanide.** Die in Wasser unlöslichen Cyanide der Schwermetalle lösen sich in wässriger Cyankaliumlösung zu krystallisirbaren, in Wasser löslichen Doppelcyaniden. Die meisten dieser Verbindungen verhalten sich wie Doppelsalze; sie werden durch Säuren schon in der Kälte zerlegt, unter Entwicklung von Cyanwasserstoff und Fällung der unlöslichen Metalleyanide:



In andern dagegen ist das Schwermetall an die Cyangruppe fester gebunden und es können in ihnen diese Metalle nicht durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden. Derartige Cyanverbindungen bilden namentlich Eisen, Kobalt, Platin, ferner auch Chrom und Mangan in der Oxydstufe. Durch stärkere Säuren wird aus ihnen in der Kälte nicht Blausäure abgeschieden, sondern es werden Metalleyanwasserstoffsäuren frei, welche Salze zu bilden vermögen:  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 + 4\text{HCl} = \text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4 + 4\text{KCl}$ .

Manche Chemiker führen diese Metalleyanwasserstoffsäuren auf folgende hypothetische polymere Blausäuren zurück:



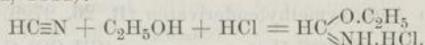
Die wichtigsten der zusammengesetzten Metalleyanide, vor allem das **Ferroeyankalium** oder **gelbe Blutlaugensalz**, die Ausgangssubstanz für die Darstellung der Cyanverbindungen, sind schon in dem anorganischen Theil dieses Lehrbuches S. 462 u. a. abgehandelt worden.

**Nitroprussidnatrium**  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Die Nitroprussidwasserstoffsäure, deren Constitution noch nicht festgestellt ist, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ferroeyankalium. Die vom Salpeter abfiltrirte Lösung liefert mit Soda neutralisirt das Nitroprussidnatrium.

trium: rothe Prismen, leicht löslich in Wasser, empfindliches Reagens auf Schwefelalkalien und Schwefelwasserstoff, der mit Nitroprussidnatrium eine violette Färbung liefert.

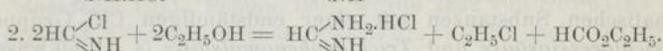
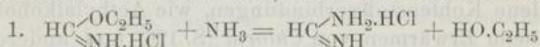
In nächster Beziehung zu der Blausäure und dem Formamid stehen die Formimidoäther, das Formamidin und das Formamidoxim, Vertreter von Körpergruppen, denen wir bei der Essigsäure und ihren Homologen wieder begegnen.

Formimidoäther, wie  $\text{HC} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH} \end{smallmatrix}$ , nur als salzsaure Salze bekannt, entstehen durch Einwirkung von Salzsäure auf Cyanwasserstoff und Alkohole (B. 16, 354, 1644):



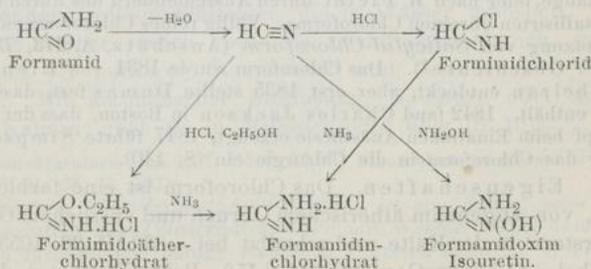
Beim Stehen mit Alkoholen werden sie in *Orthoameisensäureester* (S. 230) verwandelt, mit Ammoniak und primären oder secundären Aminen bilden sie Amidine.

Formamidin, Methenylamidin  $\text{HC} \begin{smallmatrix} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NH} \end{smallmatrix}$  ist in seinen Salzen bekannt, sein Chlorhydrat entsteht 1) aus *Formimidoethylätherchlorhydrat* mit Ammoniak [B. 16, 375, 1647], 2) aus Formimidchlorid, dem Additionsproduct von Salzsäure an Blausäure, beim Erwärmen mit Alkohol.



Formamidoxim, Methenylamidoxim, *Isouretin*  $\text{HC} \begin{smallmatrix} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{N(OH)} \end{smallmatrix}$ , Schmp. 104 bis 105°, isomer mit *Harnstoff*  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  entsteht beim Verdunsten der alkoholischen Lösung von Hydroxylamin und Cyanwasserstoff (Lossen und Schifferdecker A. 166, 295).

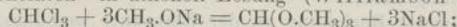
Den genetischen Zusammenhang dieser Verbindungen mit dem Formamid, der Blausäure und dem Formimidchlorid veranschaulicht das folgende Schema:



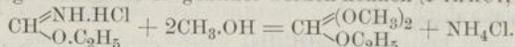
Formazywasserstoff  $\text{HC} \begin{smallmatrix} \diagup \text{N=N.C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N.NH.C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , Schmp. 119–120°, entsteht aus der Formazylocarbonsäure (s. Oxalsäurederivate).

**Derivate der Orthoameisensäure** (S. 220).

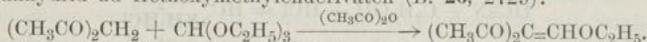
**Orthoameisensäureester** entstehen 1) durch Erhitzen von *Chloroform* mit Natriumalkoholaten in alkohol. Lösung (Williamson und Kay A. 92, 346):



2) durch Umsetzung der *Formimidoäther* (S. 229) mit Alkoholen, wodurch auch gemischte Ester gebildet werden können (Pinner, B. 16, 1645);



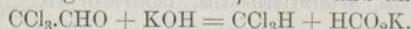
Alkoholisches Alkali führt sie in Alkaliformiate, Eisessig in Essigester und gewöhnliche Ameisenester über. Mit Acetylaceton, Acetessigester, Malonsäureester verbindet sich Orthoameisenester beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zu Aethoxymethylenderivaten (B. 26, 2729):



**Orthoameisensäuremethylester**  $\text{CH}(\text{O.CH}_3)_3$ , Sdep. 102°. **Orthoameisensäureäthylester**  $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , Sdep. 146°. **Orthoameisensäureallylester**  $\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_5)_3$ , Sdep. 196–205° (B. 12, 115).

Aus Chloroform und Natriumercaptiden entstehen **Orthothioameisensäureester** (B. 10, 185).

**Chloroform, Trichlormethan**  $\text{CHCl}_3$  entsteht: 1) durch Chlorirung von  $\text{CH}_4$  oder  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ; 2) bei der Einwirkung von Chlorkalk auf verschiedene Kohlenstoffverbindungen, wie Aethylalkohol, Aceton u. a.; 3) beim Erwärmen von *Chloral* (S. 196) und anderen aliphatischen Substanzen mit einer endständigen  $\text{CCl}_3$  Gruppe, wie *Trichloressigsäure* und *Trichlorphenomalsäure* (s. d.) mit wässriger Kali- oder Natronlauge neben **Alkaliformiat** und anderen Salzen:



Technisch wird das Chloroform durch Behandlung von Alkohol und Aceton mit Bleichkalk dargestellt, wobei der Bleichkalk sowohl oxydierend als chlorierend wirkt und das entstandene  $\text{CCl}_3\text{CHO}$  oder  $\text{CH}_3\text{COCCl}_3$  durch Aetzkalk zersetzt wird (Mechanismus der Reaction: Z i n c k e, B. 26, 501 Anm.). Reineres Chloroform gewinnt man durch Spaltung von reinem Chloral mit Kalilauge, oder nach R. Pictet durch Ausschleudern des durch starke Kälte krystallisirten unreinen Chloroforms. Völlig reines Chloroform entsteht durch Zersetzung von *Salicylid-Chloroform* (Anschütz, A. 273, 73).

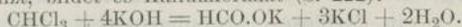
**Geschichte**<sup>1)</sup>. Das Chloroform wurde 1831 von Liebig und von Soubeiran entdeckt, aber erst 1835 stellte Dumas fest, dass es Wasserstoff enthält. 1842 fand Charles Jackson in Boston, dass der Chloroformdampf beim Einathmen Anästhesie erzeugt, 1847 führte Simpson in Edinburgh das Chloroform in die Chirurgie ein (S. 140).

**Eigenschaften**. Das Chloroform ist eine farblose Flüssigkeit, von angenehm ätherischem Geruch und süßlichem Geschmack; es erstarrt in der Kälte und schmilzt bei  $-62^\circ$  (B. 26, 1053). Es siedet bei  $+61,5^\circ$ , sp. Gew. 1,5008 bei  $15^\circ$ . Beim Einathmen der Dämpfe verursacht das Chloroform Bewusstlosigkeit und wirkt zugleich anästhesirend. Es vermag nicht zu brennen. Beim Leiten durch glühende Röhren liefert es  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ .

<sup>1)</sup> Der Schutz des Chloroforms vor Zersetzung am Licht und sein erstes Vierteljahrhundert: E. Biltz. 1892.

Umwandlungen. 1) Beim Aufbewahren oxydirt sich Chloroform im Tageslicht durch den Luftsauerstoff zu *Phosgen* (s. d.), das auch mittelst Chromsäure aus Chloroform erhalten werden kann. Um etwa sich bildendes Phosgen zu zerstören, versetzt man das Chloroform mit Alkohol bis zu 1 pct.

2) Durch Chlor wird es in  $\text{CCl}_4$  verwandelt. 3) Mit alkoholischer Kalilösung erhitzt, bildet es Kaliumformiat (S. 222):



4) Mit Natriumalkoholat entsteht *Orthoameisensäureester*. 5) Mit alkoh. Ammoniak auf  $180^\circ$  erhitzt, bildet es Cyanammonium und Salmiak; bei Gegenwart von Kalilauge findet schon bei gew. Temperatur eine energische Reaction statt, nach der Gleichung  $\text{CHCl}_3 + \text{NH}_3 + 4\text{KOH} = \text{CNK} + 3\text{KCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ . 6) Mit primären Basen und Kalilauge erwärmt, liefert es die abscheulich riechenden *Isonitrile* (S. 232), eine Reaction, die sowohl zum Nachweis des Chloroforms als primärer Amine dienen kann.

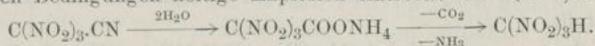
7) An Aceton addirt sich Chloroform s.  *$\alpha$ -Oxyisobuttersäure*. 8) Mit Natriumacetessigester setzt es sich in *m-Oxyvitinsäure* (s. d.) um. 9) Mit Phenolen und Natronlauge liefert es aromatische Oxyaldehyde (s. d.).

**Bromoform**  $\text{CHBr}_3$ , Schmp.  $+7,8^\circ$ , Sdep.  $151^\circ$ , spec. Gew.  $2,9$  (bei  $15^\circ$ ), entsteht aus Alkohol oder Aceton mit Brom und Alkalilauge oder Kalk (Lüwig 1832), auch aus *Tribrombrenztraubensäure* (s. d.).

**Jodoform**  $\text{CHI}_3$ , Schmp.  $120^\circ$ , wurde 1832 von Serullas entdeckt, seinen Wasserstoffgehalt wies Dumas 1834 nach. Es findet eine ausgedehnte Anwendung bei der Wundbehandlung. Jodoform entsteht bei der Einwirkung von Jod und Kalilauge auf Aethylalkohol, Aldehyd, Aceton und verschiedene andere Substanzen, welche eine Methylgruppe enthalten; reiner Methylalkohol bildet dagegen kein Jodoform (B. 13, 1002). Seiner Bildung geht wohl die Entstehung von *Trijodaldehyd* und *Trijodaceton* voraus, die gegen Alkali höchst unbeständig sein werden. Das Jodoform krystallisirt in glänzenden, gelben Blättchen, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind. Es riecht safranähnlich, verdunstet schon bei mittlerer Temperatur und destillirt mit Wasserdämpfen. Mit alkoholischer Kalilösung, HJ-Säure oder arsenigsaurem Kalium geht es in *Methylenjodid* über (S. 101).

**Fluorchloroform**  $\text{CHCl}_2\text{Fl}$ , Sdep.  $14,5^\circ$ , **Fluorchlorbromoform**  $\text{CHClFlBr}$ , Sdep.  $38^\circ$  (B. 26, R. 781).

**Nitroform**, *Trinitromethan*  $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ , ist eine Säure, sein Ammoniumsalz entsteht aus *Trinitroacetonitril* mit Wasser, wobei unter nicht bekannten Bedingungen heftige Explosion eintreten kann (B. 7, 1744):



Es bildet ein farbloses dickes Oel, das unter  $15^\circ$  erstarrt und bei raschem Erhitzen heftig explodirt.

**Formyltrisulfosäure**, *Methintrisulfosäure*  $\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_3$  entsteht aus *Chlorpikrin*  $\text{CCl}_3(\text{NO}_2)$  (s. d.) und Natriumsulfit, sowie aus *methylsulf-*

saurem Calcium mit rauchender Schwefelsäure. Die Säure ist sehr beständig selbst gegen kochende Alkalien.

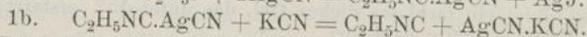
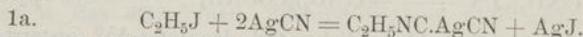
Es gehören noch hierher *Dibromnitromethan* (S. 157), *Nitromethandisulfosäure* (A. 161, 161) und *Oxymethandisulfosäure*  $\text{CH}(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})_2$  (B. 6, 1032), *Dichlor-methanmonosulfosäure*, *Dichlor-methylalkohol* als Essigester bekannt (S. 251).

Anhang. **Kohlenoxyd**  $\text{CO}$  und **Isonitrile** oder **Carbylamine**.

**Kohlenoxyd**  $\text{CO}$ , ein farbloses, brennbares Gas, das Product der unvollständigen Verbrennung von Kohlenstoff, ist bereits in dem anorg. Theil dieses Lehrbuches (7. Aufl. S. 257) abgehandelt worden, hier sollen die für die organische Chemie wichtigsten Bildungsweisen und Umwandlungen kurz zusammengestellt werden. Das Kohlenoxyd entsteht aus 1) Ameisensäure, 2) Oxalsäure und anderen Säuren, wie Milchsäure und Citronensäure durch Schwefelsäure. Es entsteht auch 3) aus Blausäure, wenn man bei deren Darstellung aus Ferrocyankalium  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  statt verdünnter concentrirte Schwefelsäure anwendet, welche die Blausäure in Formamid und dieses sofort in Ammoniak und Kohlenoxyd umwandelt. Auch durch Erhitzen entsteht aus Formamid Kohlenoxyd.

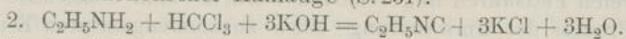
Verhalten. 1) Mit Wasserstoff gemischt liefert das Kohlenoxyd unter dem Einfluss electricischer Funken *Methan* (S. 74). Als ungesättigte Verbindung vereinigt sich das Kohlenoxyd 2) mit Sauerstoff zu *Kohlendioxyd* und 3) Chlor zu *Kohlenoxydchlorid* oder Phosgen. Sehr merkwürdig ist, dass es sich auch mit einigen Metallen unmittelbar vereinigt. 4) Mit Kalium zu Kohlenoxydkalium oder *Hexaoxybenzolkalium* (s. d.)  $\text{C}_6\text{O}_6\text{K}_3$ ; 5) mit Nickel zu einer Verbindung: *Kohlenoxydnickel*  $(\text{CO})_4\text{Ni}$  (Mond, Quincke und Langer, B. 23, R. 628). Es verbindet sich mit Alkalioxydhydraten zu Alkaliformiaten (S. 222), sowie 6) mit Natriummethylat und Natriumaethylat zu essigsaurem beziehungsweise propionsaurem Natrium.

**Isonitrile, Isocyanide** oder **Carbylamine** sind mit den *Alkylcyaniden* oder den *Säurenitrilen* isomer, sie unterscheiden sich von den Nitrilen dadurch, dass sie die Alkylgruppen an Stickstoff gebunden enthalten. Die Isonitrile wurden zuerst 1866 von Gautier (A. 151, 239) durch Einwirkung von Jodalkylen (1 Mol.) auf Cyansilber (S. 228) (2 Mol.) und Zersetzung des Additionsproductes von Cyansilber und Alkylisonitrilen durch Destillation mit Cyankalium dargestellt:



Kurze Zeit später fand A. W. Hofmann (A. 146, 107) die Bildungs-

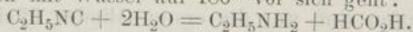
weise der Isonitrile beim Erwärmen von Chloroform und primären Aminen mit alkoholischer Kalilauge (S. 231):



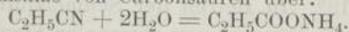
3. Als Nebenproduct entstehen die Isonitrile bei der Darstellung der Nitrile (S. 261) aus Jodalkylen oder alkylschwefelsauren Salzen und Cyankalium.

Eigenschaften. Die Carbylamine sind farblose, destillirbare Flüssigkeiten, die äusserst widerlich riechen. In Wasser sind sie schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether.

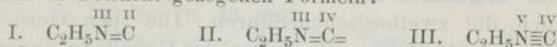
Umwandlungen. 1) Die Isonitrile sind durch ihre Zersetzbarkeit in Ameisensäure (S. 222) und primäre Amine (S. 162) charakterisirt, eine Reaction, die leicht bei der Einwirkung verdünnter Säuren (HCl) und beim Erhitzen mit Wasser auf 180° vor sich geht:



Im Gegensatz hierzu gehen die Nitrile unter Aufnahme von Wasser in die Ammoniumsalze von Carbonsäuren über:



Daraus schliesst man, dass in den Nitrilen die Alkylgruppe mit Kohlenstoff in den Isonitrilen mit Stickstoff verbunden ist. Von den für die Isonitrile in Betracht gezogenen Formeln:



gibt Nef, der einige aromatische Isonitrile sorgfältig untersuchte, der Formel I den Vorzug (A. 270, 267). 2) Durch Fettsäuren werden die Isonitrile in alkylierte Fettsäureamide umgewandelt. 3) Aehnlich der Blausäure (S. 224) vereinigen sich die Isonitrile mit HCl zu krystallinischen Verbindungen: wahrscheinlich salzsaure Salze von Alkylformimidchloriden  $2\text{CH}_3\text{NC} \cdot 3\text{HCl} = [\text{CH}_3\text{N}=\text{CHCl}]_2\text{HCl}$ , welche durch Wasser in Ameisensäure und Aminbasen gespalten werden. 4) Durch Quecksilberoxyd werden die Isonitrile in Isocyan säureäther  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}=\text{CO}$  unter Abscheidung von Quecksilber umgewandelt.

Methylisocyanid, *Methylcarbylamin*, *Isoacetoni trül*  $\text{CH}_3\text{NC}$ , Sdep. 59°. Aethylisocyanid, *Aethylcarbylamin*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NC}$ , Sdep. 79°. Allylisocyanid, Sdep. 106°.

### Die Essigsäure und ihre Homologen, die Fettsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2\text{H}$ .

Die sämmtlichen Homologen der Essigsäure kann man als mono-, di- und trialkylierte Essigsäuren auffassen und auch so bezeichnen. Man erhält alsdann Namen, die eine ebenso klare Vorstellung von der Constitution dieser Säuren geben, wie die *Carbinol*-namen von der Constitution der Alkohole (S. 111).

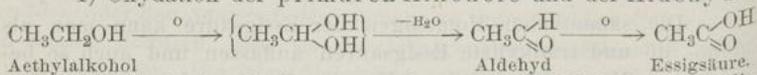
Die Säuren dieser Reihe werden Fettsäuren genannt, weil ihre höheren Glieder in den natürlichen Fetten enthalten sind. Die Fette sind esterartige Verbindungen der Fettsäuren, namentlich Ester des Glycerins, eines dreierwerthigen Alkohols. Durch Kochen derselben mit Kali- oder Natronlauge erhält man die Alkalisalze

der Fettsäuren, die sog. Seifen, aus welchen durch Mineralsäuren die freien Fettsäuren abgeschieden werden. Man bezeichnet daher den Process der Umwandlung eines zusammengesetzten Esters in Säure und Alkohol als Verseifung und überträgt diesen Ausdruck auch auf die Umwandlung anderer Abkömmlinge der Säuren in die Säuren selbst, also z. B. auf die Ueberführung der Nitrile in die entsprechenden Säuren.

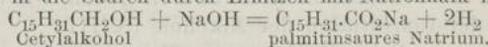
Die niederen Fettsäuren sind, mit Ausnahme der ersten Glieder, Oele, die höheren, von der *Caprinsäure* beginnend, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest. Die ersteren können unzersetzt destillirt werden, während die letzteren eine theilweise Zersetzung erleiden und nur im luftverdünnten Raum unzersetzt destilliren; mit Wasserdämpfen sind nur die ersten Glieder flüchtig. Die Siedetemperaturen der Säuren gleicher Structur steigen mit der Differenz von  $\text{CH}_2$  um etwa  $19^\circ$ . In Betreff der Schmelzpunkte ist es bemerkenswerth, dass die Säuren von normaler Structur mit einer geraden Zahl von C-Atomen höher schmelzen, als die nächstfolgenden Säuren mit ungerader Anzahl (S. 54). Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die zweibasischen Säuren. Die spec. Gew. der Fettsäuren nehmen schrittweise ab, indem der Gehalt an Sauerstoff geringer wird, und die Säuren sich gleichsam den Kohlenwasserstoffen nähern. Die niederen Glieder sind in Wasser leicht löslich; mit steigendem Moleculargewicht nimmt die Löslichkeit in Wasser stetig ab. In Alkohol und namentlich Aether sind alle leicht löslich. Die Lösungen röthen blaues Lackmuspapier. Die Acidität nimmt mit steigendem Moleculargewicht ab; es äussert sich dies deutlich in der Abnahme der Neutralisationswärme und der Anfangsgeschwindigkeit bei der Esterificirung der Säuren.

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen der Fettsäuren sind folgende:

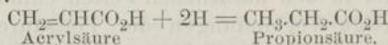
1) Oxydation der primären Alkohole und der Aldehyde:



Bei den hoch-molecularen normalen primären Alkoholen wird die Umwandlung in die Säuren durch Erhitzen mit Natronkalk herbeigeführt:



2) Aus ungesättigten Monocarbonsäuren durch Addition von Wasserstoff:

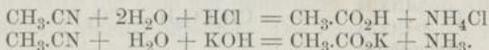


3) Aus Oxyensäuren durch Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur:

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H} + 2\text{HJ} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$   
 und den halogensubstituirten Säuren durch Reduction mit Natriumamalgam.

Für einige leicht in die Säuren selbst umwandelbare Abkömmlinge sind kernsynthetische Bildungsweisen bekannt, die für den Aufbau der Säuren von Bedeutung sind.

4) Synthese der Fettsäurenitrile. Die Alkylcyanide, auch Nitrile der Fettsäuren genannt, entstehen durch Umsetzung von Cyankalium mit Halogenalkylen oder alkylschwefelsauren Alkalisalzen. Erhitzt man die Alkylcyanide oder Fettsäurenitrile mit Alkalien oder verdünnten Mineralsäuren, so geht die CN Gruppe in die Carboxylgruppe über, während sich der Stickstoff als Ammoniak abspaltet. In gleicher Weise entsteht aus Blausäure Ameisensäure (S. 222):

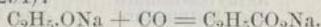


Diese Reaction vermittelt den Aufbau der Fettsäuren aus den Alkoholen.

Die Ueberführung der Nitrile in die Säuren wird in vielen Fällen zweckmässiger durch Erwärmen mit Schwefelsäure (mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt) ausgeführt; die Fettsäure scheidet sich dann auf der Lösung als Oel aus (B. 10, 262).

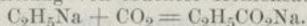
Um die Nitrile direct in Ester der Säuren überzuführen, löst man dieselben in Alkohol und leitet HCl ein oder erwärmt mit Schwefelsäure (Ber. 9, 1590).

5) Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumalkoholate bei 160—200°, eine Reaction, die nur bei Natriummethylat und Natriumäthylat einfach verläuft (A. 202, 294):

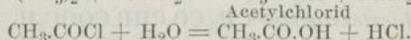


In gleicher Weise entsteht aus Kohlenoxyd und Natriumoxydhydrat Ameisensäure (S. 222).

6) Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natriumalkyle (A. 111, 234), eine Reaction, die nur mit Natriummethyl und Natriumaethyl (S. 182) ausgeführt ist und sich vergleichen lässt mit der Bildung von Ameisensäure bei der Einwirkung von feuchter Kohlensäure auf Kalium (Kaliumwasserstoff):

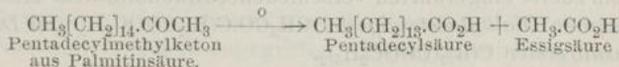


7) Einwirkung von Phosgengas  $\text{COCl}_2$  auf die Zinkalkyle, wobei zunächst Chloride der Säureradicale gebildet werden, welche dann mit Wasser Säuren geben:

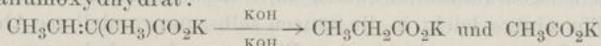


Bildungsweisen, die auf dem Abbau längerer Kohlenstoffketten beruhen:

8) Spaltung von Ketonen durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (S. 208):

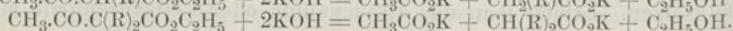
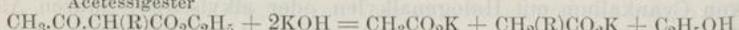
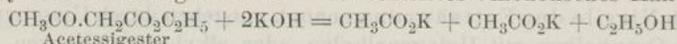


9) Spaltung ungesättigter Säuren durch Schmelzen mit Kaliumoxydhydrat:

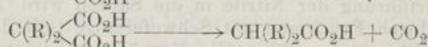
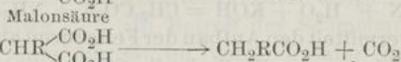
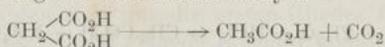


Angelicasaures Kalium                      Kaliumpropionat      Kaliumacetat.

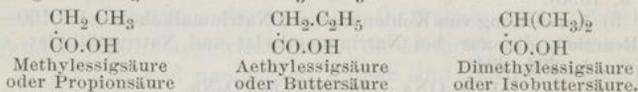
10) Spaltung von Acetessigester, sowie mono- und dialkylierter Acetessigester durch concentrirtes alkoholisches Kali:



11) Spaltung von Dicarbonsäuren, in welchen beide Carboxyle mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind, durch Erhitzen unter Abgabe von Kohlendioxyd:



Die nach den beiden letzten Methoden gebildeten Säuren kann man als directe Derivate der Essigsäure  $\text{CH}_3\text{COOH}$  auffassen, in welcher 1 und 2H Atome der  $\text{CH}_3$  Gruppe durch Alkyle ersetzt sind, — daher die Bezeichnungen *Methyl-* und *Dimethyllessigsäure* u. s. w.:

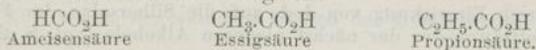


Zum Verständniss der Bedeutung der beiden letzten Bildungsweisen sei vorgreifend auf Folgendes hingewiesen:

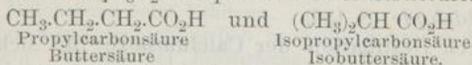
Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Acetessigesters (s. d.) ist der Essigäther, für die Gewinnung des Malonsäureesters der Chloressigester. *Acetessigester*  $\text{CH}_3\text{CO}.\text{CH}_2\text{CO}.\text{OC}_2\text{H}_5$  und *Malonsäureester*  $\text{CH}_2(\text{CO}.\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  enthalten eine  $\text{CH}_2$  Gruppe, die mit zwei CO Gruppen verbunden ist. In einer solchen  $\text{CH}_2$  Gruppe lässt sich ein Wasserstoffatom durch Natrium und letzteres mittelst Jodalkylen durch eine Alkylgruppe ersetzen. Es entstehen auf diesem Weg *Monoalkylacetessigester*  $\text{CH}_3\text{CO}.\text{CHR}.\text{COOC}_2\text{H}_5$  und *Monoalkylmalonsäureester*  $\text{CHR}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ . In diesen monoalkylierten Verbindungen ist nunmehr das noch übrige zweite Wasserstoffatom der  $\text{CH}_2$  Gruppe durch Natrium, hierauf durch Behandlung der Natriumverbindung mit Jodalkyl durch ein gleichartiges oder durch ein von dem zuerst eingeführten verschiedenes Alkoholradical ersetzbar: es entstehen *Dialkylacetessigester*  $\text{CH}_3\text{CO}.\text{C}(\text{R})_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  und *Dialkylmalonsäureester*  $\text{C}(\text{R})_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ .

Bei der Leichtigkeit, mit der sich die sämtlichen Reactionen ausführen lassen, die zur Herstellung der alkylirten Acetessigester und Malonsäureester nöthig sind, bieten diese Verbindungen ein bequemes Material zur Vermittlung einer Kernsynthese der mono- und dialkylirten Essigsäuren. Die Spaltung der Malonsäure und der alkylirten Malonsäuren bietet dabei den Vorzug, dass sie nur in einer Richtung verläuft, während die alkylirten Acetessigester neben der Säurespaltung noch die Ketonspaltung unter Abtrennung der Carboxylgruppe erleiden (S. 207).

Isomerie. Jede Monocarbonsäure entspricht einem primären Alkohol. Die Zahl der isomeren Monocarbonsäuren von bestimmtem Kohlenstoffgehalt ist daher, wie bei den Aldehyden, der Natur der Sache nach gleich der Zahl der denkbaren primären Alkohole (S. 111) von demselben Kohlenstoffgehalt. Die Isomerie wird bedingt durch die Isomeren der mit der Carboxylgruppe verbundenen Kohlenwasserstoffradicale. Von den ersten drei Gliedern der Grenzreihe  $C_nH_{2n}O_2$  sind keine Isomere möglich:



Dem vierten Gliede  $C_4H_8O_2$  entsprechen zwei Structurfälle:



Von dem fünften Gliede  $C_5H_{10}O_2 = C_4H_9.CO_2H$  sind 4 Isomere möglich, da es 4 Butylgruppen  $C_4H_9$  gibt u. s. w.

Umwandlungen. In der Einleitung zu den Monocarbonsäuren wurde eine gedrängte Uebersicht über die zahlreichen Abkömmlinge gegeben, die sich theilweise aus den Säuren oder ihren Salzen unmittelbar darstellen lassen. Die wichtigsten Reactionen sind die folgenden:

- 1) Säuren und Alkohole liefern bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure Ester (S. 249).
- 2) Salze und Halogenalkyle oder alkylschwefelsaure Salze liefern Ester.
- 3) Säure oder Salze mit Chlorverbindungen des Phosphors liefern Säurechloride (S. 253) und Säureanhydride (S. 256).
- 4) Ammoniumsalze der Säuren liefern durch Abspaltung von Wasser Säureamide (S. 258) und Säurenitrile (S. 261).
- 5) Durch Einwirkung von Halogenen entstehen *halogensubstituirte Säuren*.
- 6) Gegen Oxydationsmittel sind die Fettsäuren sehr beständig, sie werden nur langsam angegriffen. Durch Einwirkung von Sal-

petersäure auf solche Fettsäuren, welche eine tertiäre Gruppe enthalten, entstehen Nitroderivate (B. 15, 2318).

Bei der Besprechung der *Paraffine*, der *Grenzkohole*, *Grenzaldehyde* und *Grenzketone* haben wir Bildungsweisen dieser Körperklassen kennen gelernt, die auf Umwandlungsreactionen der Fettsäuren, ihrer Salze oder ihrer nächsten Abkömmlinge beruhen. Wir wollen dieselben an dieser Stelle zusammenfassen.

1) Durch Reduction höherer Fettsäuren mit Jodwasserstoff entstehen *Paraffine* (S. 77).

2) Durch Destillation der Calciumsalze der Fettsäuren mit Natronkalk entstehen *Paraffine* (S. 77).

3) Bei der Electrolyse concentrirter Lösungen der Kaliumsalze der Fettsäuren treten *Paraffine* auf (S. 78).

4) Säurechloride, auch Säureanhydride, liefern bei der Reduction *Aldehyde* (S. 187) und *primäre Alkohole* (S. 115).

5) Säurechloride liefern mit Zinkalkylen *Ketone* (S. 206) und *tertiäre Alkohole* (S. 116).

6) Durch Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der Fettsäuren entstehen Fettsäureester der nächst niederen Alkohole (vgl. S. 248).

7) Durch Destillation der Calciumsalze mit Calciumformiat entstehen *Aldehyde* (S. 186).

8) Durch Destillation der Calciumsalze für sich allein oder des aequimolecularen Gemisches zweier entstehen *einfache* beziehungsweise *gemischte Ketone*.

9) Durch Reduction der Säurenitrile entstehen *primäre Amine* (S. 162), die sich mit salpetriger Säure in die entsprechenden Alkohole umwandeln lassen.

10) Die Amide der Säuren werden durch Brom und Natronlauge unter Abspaltung von CO als Kohlensäure in die nächst niederen *primären Amine* umgewandelt. Eine Reaction, die zum Abbau der Fettsäuren dient (S. 248).

Die Bildungsweisen aus Körpern von bekannter Constitution und die Umwandlung in solche ergeben die Constitution der Fettsäuren.

**Essigsäure** [*Aethansäure*]  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , Acidum aceticum. Die Essigsäure, die sich beim freiwilligen Sauerwerden alkoholischer Flüssigkeiten bildet, ist die am längsten bekannte Säure. Der Essig und der Begriff „sauer“ wurden daher z. B. bei den Römern durch nahe miteinander verwandte Worte bezeichnet. Erst im Mittelalter wurde der Holzessig bekannt.

Im Pflanzenreich findet sich die Essigsäure sowohl in freiem Zustande, als auch in Form von Salzen und Estern. So wurde bei dem n-Hexyl- und dem n-Octylalkohol erwähnt, dass sie in Form ihrer *Essig-*

ester i  
der F

und b  
und an  
Kohlen  
sehr b

1  
sind be  
abgehat

und Re  
CCl<sub>3</sub>,CC

ketonen  
8  
tung m  
9

10  
mittelst  
zerstreu

dass zu  
Volum  
setzung  
Chlor i  
mit Kal  
daher I  
menten  
erreicht

alkoho  
dem v  
essig u

gähru  
pilz, M  
bewirkt  
der Sch  
rungsfl  
liche B  
ständ

ester im ätherischen Oel des Samens von *Heracleum giganteum* und der Früchte von *Heracleum sphondylium* auftreten.

Sie entsteht bei der Verwesung vieler organischer Substanzen und bei der trockenen Destillation von Holz, Zucker, Weinsäure und anderen Verbindungen, ferner bei der Oxydation zahlreicher Kohlenstoffverbindungen, denn sie selbst ist gegen Oxydationsmittel sehr beständig.

Die theoretisch bemerkenswerthen Bildungsweisen der Essigsäure sind bereits unter den allgemeinen Bildungsweisen der Fettsäuren (S. 234) abgehandelt, sie sollen daher hier nur kurz zusammengestellt werden.

1) Oxydation von Aethylalkohol und Acetaldehyd.

2) Reduction von Oxyessigsäure oder Glycolsäure  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$  und Reduction der chloresubstituirten Essigsäure, wie Trichloressigsäure  $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ .

*Synthetisch:* 3) Aus Cyanmethyl oder Acetonitril.

4) Aus Natriummethylat und Kohlenoxyd.

5) Aus Natriummethyl und Kohlendioxyd.

6) Aus Phosgen mit Zinkmethyl.

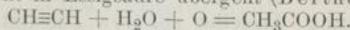
*Durch Abbau:* 7) Aus Aceton und vielen gemischten Methylketonen durch Oxydation.

8) Aus vielen ungesättigten Säuren der Oelsäurereihe durch Spaltung mit Kali.

9) Aus Acetessigester mit alkoholischem Kali.

10) Aus Malonsäure beim Erhitzen.

Bemerkenswerth ist schliesslich noch die Synthese der Essigsäure mittelst Acetylen, welches bei Einwirkung von Luft und Kalilauge im zerstreuten Tageslicht in Essigsäure übergeht (Berthelot, 1870):



*Geschichte.* Ende des 18. Jahrhunderts erkannte Lavoisier, dass zur Umwandlung von Alkohol in Essigsäure Luft nöthig ist, deren Volum sich dabei verringert. 1814 stellte Berzelius die Zusammensetzung der Essigsäure fest. 1830 führte Dumas die Essigsäure durch Chlor in Trichloressigsäure über, deren Rückverwandlung in Essigsäure mit Kaliumamalgam und Wasser Melsens 1842 bewirken lehrte. Als es daher Kolbe 1843 gelang, die *Trichloressigsäure* (S. 270) aus den Elementen aufzubauen, war damit auch die erste Synthese der Essigsäure erreicht.

Man gewinnt die Essigsäure 1) durch Oxydation von Aethylalkohol beziehungsweise aethylalkoholhaltigen Flüssigkeiten. Nach dem verschiedenen Ursprung unterscheidet man *Weinessig*, *Obstessig* und *Bieressig*.

1) *Schnelleessigfabrikation* (1823, Schützenbach). Die Essiggährung alkoholhaltiger Flüssigkeiten besteht in der durch den *Essigpilz*, *Mycoderma aceti*, dessen Keime sich immer in der Luft befinden, bewirkten Uebertragung des Luftsauerstoffs auf Alkohol (Pasteur). Bei der Schnelleessigfabrikation bewirkt man durch Vergrößerung der Berührungsfläche der alkoholischen Flüssigkeit mit der Luft eine ausserordentliche Beschleunigung der Oxydation. Grosse hölzerne Bottiche, sog. Essigständer, werden mit Hobelspänen gefüllt, die man vorher mit Essig be-

feuchtet; alsdann werden die verdünnten (10 pct.) alkoholischen Lösungen, das „Essiggut“, aufgegossen. Der untere Theil der Bottiche, die in einem 25—30° warmen Raum (der Essigstube) aufgestellt sind, ist mit einem Siebboden versehen und enthält ringsum Löcher, welche der Luft Eintritt in das Innere gestatten. Die am Boden angesammelte herabgeflossene Flüssigkeit wird nochmals, ein- oder zweimal, aufgegossen, bis aller Alkohol in Essigsäure verwandelt ist.

2) Holzessigfabrikation. Bedeutende Mengen von Essigsäure werden auch durch trockene Destillation von Holz in gusseisernen Retorten gewonnen, ein Process, der bereits bei dem Methylalkohol (S. 119) erwähnt wurde. Das wässrige Destillat, welches Essigsäure, Holzgeist, Aceton und Brenzöle enthält, wird mit Soda neutralisirt, zur Trockniss verdampft und das rückständige Natriumsalz auf 230—250° erhitzt. Hierbei werden die verschiedenen organischen Beimengungen grösstentheils zerstört, während essigsaures Natrium unverändert bleibt. Aus dem so gereinigten Natriumsalz wird dann durch Destillation mit Schwefelsäure Essigsäure abgeschieden, welche man durch nochmalige Destillation über Kaliumchromat reinigt.

Eigenschaften. Die wasserfreie Essigsäure bildet bei niedrigen Temperaturen eine blätterig krystallinische Masse, den sog. Eisessig, welche bei 16,7° zu einer scharf riechenden Flüssigkeit schmilzt, vom spec. Gew. 1,0497 bei 20°, die bei 118° siedet. Sie mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser. Hierbei findet anfangs eine Contraction statt; es nimmt daher das sp. Gew. zu, bis die Zusammensetzung der Lösung dem Hydrate  $C_2H_4O_2 + H_2O = CH_3C(OH)_2$  entspricht: das sp. Gew. beträgt dann 1,0748 (77—80 pct.) bei 15°. Bei weiterer Verdünnung nimmt das sp. Gew. wieder ab, so dass eine 43pctige Lösung dasselbe sp. Gew. besitzt, wie wasserfreie Essigsäure. Der gewöhnliche Essig ist eine 5—15 pct. Essigsäure enthaltende wässrige Lösung. Essigsäure ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Kohlenstoffverbindungen. Auch die Halogenwasserstoffsäuren lösen sich sehr leicht in Eisessig (B. 11, 1221). Reine Essigsäure darf einen Tropfen Kaliumpermanganatlösung nicht entfärben. Essigsäure wird nachgewiesen durch Umwandlung beim Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure in den flüchtigen Essigeste (S. 251) oder durch Umwandlung in Kakodyloxyd (S. 175).

*Salze der Essigsäure, Acetate.* Die Essigsäure bildet mit einem Aequivalent der Basen leicht lösliche, krystallinische Salze. Mit Eisen, Aluminium, Blei und Kupfer bildet sie auch basische Salze, die in Wasser schwer löslich sind. Die Salze der Alkalien besitzen die Fähigkeit, sich mit noch einem Molecül Essigsäure zu sauren Salzen zu vereinigen, wie  $C_2H_3KO_2 + C_2H_4O_2$ , sog. übersaures Kaliumacetat.

Essigsaures Kalium, *Kaliumacetat*  $C_2H_3KO_2$ , zerfliesst an der Luft und löst sich leicht in Alkohol. Uebersaures Kaliumacetat  $C_2H_3O_2K + C_2H_4O_2$ , Schmp. 148°, perlmutterglänzende Blättchen. Zweifach

saures  
in ne  
+ 3H<sub>2</sub>  
wasser  
krystal  
Calcium  
H<sub>2</sub>O si

zu unlö  
krystal  
als bas  
nium a  
wendet  
Erhitze

lösen v  
den vie  
säusslich  
Kocht m  
sich ba  
und C<sub>2</sub>  
findet  
basisch

sche K  
vor un  
Luftzut  
Kupfer

8  
98 Th.

abgehan

1

2

3

4

5

6

7

P

D

punkte  
Isomere

Rich

saures Kaliumacetat  $C_2H_3O_2K + 2C_2H_4O_2$ , Schmp.  $148^\circ$ , wird bei  $200^\circ$  in neutrales Salz und Essigsäure zersetzt. Natriumacetat  $C_2H_3O_2Na + 3H_2O$ , grosse rhombische Säulen, verwittert. Beim Erhitzen bleibt das wasserfreie Salz bis  $310^\circ$  unverändert. Ammoniumsalz  $C_2H_3O_2(NH_4)$ , krystallinische Masse, die beim Erhitzen in Wasser und Acetamid zerfällt. Calciumacetat  $(C_2H_3O_2)_2Ca + H_2O$  und Baryumacetat  $(C_2H_3O_2)_2Ba + H_2O$  sind in Wasser leicht löslich.

Ferroacetat  $(C_2H_3O_2)_2Fe$  oxydirt sich in wässriger Lösung leicht zu unlöslichem basischen Ferriacetat. Ferriacetat  $(C_2H_3O_2)_3Fe_2$  ist nicht krystallisirbar. Beim Kochen der tiefbrannen Lösung wird alles Eisen als basisches Eisenoxydsalz gefällt. Ganz ähnlich verhält sich Aluminiumacetat. Beide Salze werden in der Färberei als Beizen verwendet, da sie sich mit der Baumwollfaser zu verbinden vermögen. Die beim Erhitzen entstehenden basischen Salze vermögen *Farbstoffe* zu binden.

Das neutrale Bleiacetat  $(C_2H_3O_2)_2Pb + 3H_2O$  wird durch Auflösen von Bleiglätte in Essigsäure gewonnen und krystallisirt in glänzenden vierseitigen Prismen, die an der Luft verwittern. Es besitzt einen süßlichen Geschmack (daher auch Bleizucker genannt) und wirkt giftig. Kocht man die wässrige Lösung von Bleizucker mit Bleiglätte, so bilden sich basische Bleisalze mit verschiedenem Bleigehalt, z. B.  $C_2H_3O_2PbOH$  und  $C_2H_3O_2Pb \cdot O \cdot Pb \cdot O \cdot Pb \cdot C_2H_3O_2$ . Ihre alkalisch reagirende Lösung findet als Bleiessig Anwendung. Kohlensäure fällt aus der Lösung basische Bleicarbonate: Bleiweiss (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 425).

Kupferacetat  $(C_2H_3O_2)_2Cu + H_2O$  ist in Wasser löslich. Basische Kupfersalze kommen im Handel unter dem Namen Grünspan vor und werden durch Behandeln von Kupferplatten mit Essigsäure bei Luftzutritt gewonnen. Doppelsalze von essigsaurem und arsenigsaurem Kupfer bilden das sog. Schweinfurter Grün.

Silberacetat  $C_2H_3O_2Ag$ , glänzende Nadeln oder Blättchen, die in 98 Th. Wasser von  $14^\circ$  löslich sind.

An verschiedenen Stellen wurden die Zersetzungen der Acetate abgehandelt, es sind die folgenden:

- 1) Kaliumacetat liefert bei der Electrolyse: *Aethan* oder Dimethyl (S. 76).
- 2) Natriumacetat mit Natronkalk erhitzt liefert *Methan* (S. 75).
- 3) Kaliumacetat mit arseniger Säure erhitzt liefert *Kakodyloxyd* (S. 75).
- 4) Ammoniumacetat verliert beim Erhitzen Wasser, es entsteht *Acetamid* (S. 258).
- 5) Calciumacetat ergibt beim Erhitzen: *Aceton* (S. 187).
- 6) Calciumacetat und Calciumformiat ergeben beim Erhitzen: *Aldehyd* (S. 187).
- 7) Calciumacetat und die Calciumsalze höherer Fettsäuren liefern beim Erhitzen gemischte Methylalkylketone (S. 187).

#### Propionsäure. Buttersäuren. Valeriansäuren.

Die folgende Zusammenstellung enthält Schmelzpunkte, Siedepunkte und spezifische Gewichte der normalen Säuren und ihrer Isomeren.

Name	Formel	Schmp.	Sdep.	Sp. Gew.
Propionsäure, Methylessigsre.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$	—	140 <sup>0</sup>	0,9920 (18 <sup>0</sup> )
n-Buttersäure, Aethyllessigsre.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	—	163 <sup>0</sup>	0,9587 (20 <sup>0</sup> )
Isobuttersre., Dimethylessigs.	$\text{CH}_3 > \text{CH- CO}_2\text{H}$	—	155 <sup>0</sup>	0,9490 (20 <sup>0</sup> )
n-Valeriansre., n-Propylessigs.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$	—	186 <sup>0</sup>	0,9568 (0 <sup>0</sup> )
Isovalerians., Isopropylessigs.	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-CH}_2\text{ CO}_2\text{H}$	—	174 <sup>0</sup>	0,9470 (0 <sup>0</sup> )
Methylaethyllessigsäure	$\text{CH}_3 > \text{CH- CO}_2\text{H}$	—	175 <sup>0</sup>	0,9410 (21 <sup>0</sup> )
Trimethylessigsre., Pivalins.	$(\text{CH}_3)_3\text{-C- CO}_2\text{H}$	35 <sup>0</sup>	163 <sup>0</sup>	—

**Propionsäure, Methylessigsäure** [*Propansäure*]  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen der Fettsäuren (S. 234):

1) Durch Oxydation von *Propylaldehyd* und *n-Propylalkohol* mit Chromsäure. 2) Durch Reduction von *Acrylsäure*  $\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . 3) Durch Reduction von *Milchsäure*  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$  und *Glycerinsäure*  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ . Synthetisch: 4) Aus *Aethylalkohol* durch Umwandlung von Jodaethyl in Cyanaethyl oder Propionitril. 5) Aus Natriumäthylat und Kohlenoxyd. 6) Aus Natriumäthyl und Kohlendioxyd. Durch Abbau: 7) Aus Methyläthyl-, Methylpropyl-, Diaethylketon durch Oxydation. 8) Aus Methylacetessigester mit alkoholischem Kali neben Aethylmethylketon. 9) Aus Methylmalonsäure oder Isobernsteinsäure beim Erhitzen.

Bemerkenswerth ist ihre Bildung durch Spaltpilzgährung aus äpfelsaurem und milchsaurem Kalk (B. 12, 479; 17, 1190).

Die Propionsäure wurde zuerst 1847 von Gottlieb durch Schmelzen von Rohrzucker mit Aetzkali erhalten. Den ihr von Dumas beigelegten Namen Propionsäure, abgeleitet von *πρωτος* der erste, *πικρον* fett, verdankt sie ihrer Eigenschaft, sich mit Chlorcalcium aus der wässerigen Lösung als Oel abscheiden zu lassen, sie ist die erste Säure, die im Verhalten sich den höheren Fettsäuren nähert.

Baryumsalz  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ , Prismen. Silbersalz  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Ag}$ , schwer löslich in Wasser.

**Buttersäuren**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . Es sind deren 2 Isomere möglich (s. o.):

1) Die **normale Buttersäure, Aethyllessigsäure** [*Butansäure*], *Gährungsbuttersäure*, kommt im freien Zustande und als Glycerinester im Pflanzen- und Thierreich vor, namentlich in der Kuhbutter, (bis 5 pct. neben viel Glyceriden von Palmitin-, Stearin- und Oelsäure), in der sie 1814 von Chevreul im Verlauf seiner klassischen Untersuchungen über die Fette aufgefunden wurde. Als Hexylester findet sie sich im Oele von *Heracleum giganteum*, als Octylester im Oel von *Pastinaca sativa*. In freiem Zustande ist sie in der Fleischflüssigkeit und im Schweiss beobachtet worden. Sie entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen der Fettsäuren und bildet sich bei der Buttersäure-Gährung von Zucker, Stärke und Milch-

säure (s. d.), sowie bei der Verwesung und der Oxydation der *Eiweisskörper*.

Man gewinnt die Buttersäure gewöhnlich durch die Buttersäuregärung von Zucker oder Stärke, welche früher durch Zusatz von faulenden Substanzen eingeleitet wurde. Nach Fitz bewirkt man die Buttersäuregärung von Glycerin oder Stärke besser durch directen Einsaat von Spaltpilzen (Schizomyceten), namentlich von *Butyl-Bacillus* und *Bacillus subtilis* (B. II, 49, 53).

Die Buttersäure ist eine dicke, ranzig riechende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wird aus der wässrigen Lösung durch Salze ausgeschieden. Ihr Aethylester siedet bei 120°.

Calciumsalz  $(C_4H_7O_2)_2Ca + H_2O$  (A. 213, 67) bildet glänzende Blättchen und ist in der Wärme schwerer in Wasser löslich als in der Kälte (in 3,5 Th. bei 15°); die kalt gesättigte Lösung trübt sich daher beim Erwärmen.

2) **Isobuttersäure, Dimethylelessigsäure [Methylpropansäure]**  $(CH_3)_2CH.CO_2H$ , findet sich im freien Zustande im Johannisbrode, den Schoten von *Ceratonia siliqua*, als Octylester im Oel von *Pastinaca sativa*, als Aethylester im Crotonöl. Sie entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen, s. S. 234.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert die Isobuttersäure:  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure (s. d.), durch Einwirkung conc. Salpetersäure: *Dinitropropan* (S. 159).

Die Isobuttersäure ist der Gährungsbuttersäure sehr ähnlich, mischt sich aber nicht mit Wasser. Calciumsalz  $(C_4H_7O_2)_2Ca + 5H_2O$  ist in heissem Wasser leichter löslich wie in kaltem.

**Valeriansäuren**  $C_5H_{10}O_2$ . Es sind deren 4 Isomere möglich (vgl. die Zusammenstellung S. 242):

1) **Normale Valeriansäure, n-Propylelessigsäure [Pentansäure]**  $CH_3.(CH_2)_3.CO_2H$  entsteht nach einigen der allgemeinen Bildungsweisen, s. S. 234.

Die gew. officinelle **Valeriansäure** oder **Baldriansäure** findet sich in freiem Zustande und in Form von Estern im Thierreich und in vielen Pflanzen, namentlich in der Baldrianwurzel von *Valeriana officinalis* und Angelicawurzel von *Angelica Archangelica* und wird aus ihnen durch Kochen mit Wasser oder Sodalösung gewonnen. Sie besteht aus einem Gemenge von *Isovaleriansäure* mit *optisch activer Methylaethylelessigsäure* und ist daher ebenfalls activ. Künstlich wird ein ähnliches Gemenge durch Oxydation von Gährungsamylalkohol (S. 130) mittelst Chromsäuremischung gewonnen. Mit Wasser bildet die Valeriansäure ein officinelles Hydrat  $C_5H_{10}O_2 + H_2O$ , das in 26,5 Th. Wasser von 15° löslich ist.

2) **Isovaleriansäure, Isopropylelessigsäure [3-Methylbutansäure]**

$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , ist synthetisch dargestellt worden nach einigen der allgemeinen Bildungsweisen S. 234. Sie bildet eine ölige, nach Baldrian riechende Flüssigkeit.

Durch Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  bildet die Isovaleriansäure  $\beta$ -Oxyisovaleriansäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . Bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure wird ebenfalls die CH Gruppe angegriffen, unter Bildung von *Methoxybernsteinsäure*,  $\beta$ -Nitroisovaleriansäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  und  $\beta$ -Dinitropropan  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$  (B. 15, 2324), vgl. das Verhalten von Isobuttersäure.

Ihre Salze fühlen sich, wie die aller höheren Fettsäuren, meist fettig an; in kleinen Stücken auf Wasser geworfen nehmen sie, indem sie sich auflösen, eine rotirende Bewegung an. Baryumsalz  $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ba}$  Calciumsalz  $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$ , ziemlich luftbeständige, leicht lösliche Nadeln. Das Zinksalz  $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$  bildet grosse, glänzende Blätter; beim Kochen scheidet seine Lösung ein basisches Salz aus.

3) *Methylaethylessigsäure* [*2-Methylbutansäure*]  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{CH}\text{CO}_2\text{H}$  enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und ist daher, wie der entsprechende Alkohol (S. 130), in zwei optisch activen und einer optisch inactiven Modification denkbar. Auf synthetischem Weg ist die optisch inactive Modification bereitet worden, die man bis jetzt noch nicht in ihre Componenten zerlegt hat. Calciumsalz  $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Eine *optisch active Methylaethylessigsäure* findet sich, wie oben erwähnt, neben der Isopropylelessigsäure, in der Baldrian- und Angelicawurzel, sowie in den Oxydationsproducten von Gährungsamylalkohol, allein man hat sie, in Folge der geringen Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze, nicht von Isopropylelessigsäure frei gewinnen können (A. 204, 159).

4) Die *Trimethylelessigsäure*, *Pivalinsäure* [*Dimethylpropansäure*]  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\text{CO}_2\text{H}$  ist aus dem tertiären Butyljodid  $(\text{CH}_3)_3\text{CJ}$  (S. 99) mittelst des Cyanids erhalten worden; ferner durch Oxydation von *Pinakolin* (S. 213). Sie riecht ähnlich wie Essigsäure und löst sich in 40 Theilen Wasser von 20°. Baryumsalz  $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Calciumsalz  $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$ .

#### Höhere Fettsäuren.

Die folgende Zusammenstellung enthält die Schmelzpunkte und Siedepunkte der höheren Fettsäuren von 6 Kohlenstoffatomen an. Die eingeklammerten Siedepunkte sind bei 100 mm Druck bestimmt.

Name	Formel	Schmp.	Sdep.
n-Caprinsäure . . . . .	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$	+8°	205°
Isobutylelessigsäure . . . . .	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	—	200°
Sec. Butylelessigs. (B. 26, R. 931)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	—	197°
Diäthylelessigsäure . . . . .	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{CHCO}_2\text{H}$	—	190°
Methyl-n-propylelessigsäure . . . . .	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH} \end{matrix} \text{CO}_2\text{H}$	—	193°
Methyl-isopropylelessigsäure . . . . .	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{CHCO}_2\text{H}$	—	191°
Dimethylaethylelessigsäure . . . . .	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2\text{H}$	-14°	187°

Name	Formel	Schmp.	Sdep.
n-Heptylsäure, Oenanthylsre.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$	-10,5 <sup>0</sup>	223 <sup>0</sup>
Methyl-n-butylelessigsäure .	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix} \text{CHCO}_2\text{H}$	—	210 <sup>0</sup>
Aethyl-n-propylelessigsäure .	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix} \text{CHCO}_2\text{H}$	—	209 <sup>0</sup>
Methyl-diaethylelessigsäure .	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix} \text{C.CO}_2\text{H}$	—	208 <sup>0</sup>
n-Octylsäure, Caprylsäure .	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	16,5 <sup>0</sup>	237 <sup>0</sup>
n-Nonylsäure, Pelargonsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	12,5 <sup>0</sup>	254 <sup>0</sup>
n-Caprinsäure . . . . .	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$	31,4 <sup>0</sup>	270 <sup>0</sup>
n-Undecylsäure . . . . .	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CO}_2\text{H}$	28,5 <sup>0</sup>	(212,5 <sup>0</sup> )
n-Laurinsäure . . . . .	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$	43,5 <sup>0</sup>	(225 <sup>0</sup> )
n-Tridecylsäure . . . . .	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}_2\text{H}$	40,5 <sup>0</sup>	(236 <sup>0</sup> )
n-Myristinsäure . . . . .	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$	53,8 <sup>0</sup>	(220,5 <sup>0</sup> )
n-Pentadecylsäure . . . . .	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CO}_2\text{H}$	51 <sup>0</sup>	(260 <sup>0</sup> )
n-Palmitinsäure . . . . .	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$	62 <sup>0</sup>	(278,5 <sup>0</sup> )
n-Margarinsäure . . . . .	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CO}_2\text{H}$	59,9 <sup>0</sup>	(280,5 <sup>0</sup> )
n-Stearinsäure . . . . .	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$	69,2 <sup>0</sup>	(291 <sup>0</sup> )
Di-n-octylelessigsäure . . . . .	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_2\text{CHCO}_2\text{H}$	38,5 <sup>0</sup>	—
n-Arachinsäure . . . . .	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$	75 <sup>0</sup>	—
Cerotinsäure . . . . .	$\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}_2$	78 <sup>0</sup>	—
Melissinsäure . . . . .	$\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$	90 <sup>0</sup>	—

Von diesen Fettsäuren finden sich fast ausschliesslich die normalen mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in den natürlichen fetten Oelen und festen Fetten, die meist aus den Glycerinestern dieser Säuren bestehen. Technisch wichtig sind die Palmitinsäure und die Stearinsäure.

**Capronsäure, n-Hexylsäure**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$  kommt als Glycerinester in der Kuhbutter, in der Ziegenbutter und im Cocosnussöl vor, sie entsteht neben Buttersäure bei der Buttersäuregärung.

**Oenanthylsäure, n-Heptylsäure**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$  ist als Oxydationsproduct des *Oenanthols* (S. 196) leicht zugänglich.

**Caprylsäure, n-Octylsäure**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$  kommt als Glycerinester in der Ziegenbutter und vielen Fetten und Oelen vor; ferner findet sie sich im Weinfuselöl.

**Pelargonsäure, n-Nonylsäure**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$  findet sich in den Blättern von *Pelargonium roseum*; sie entsteht auch durch Oxydation des im Rautenöl enthaltenen *n-Nonylmethylketons* (S. 213), der *Oelsäure* (S. 281) und durch Schmelzen der Undecylensäure mit Kali.

**Caprinsäure, n-Decylsäure**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$  ist in der Kuhbutter, der Ziegenbutter, dem Cocosnussöl und vielen Fetten

enthalten; als Amylester kommt sie im Fuselöl vor. Sie ist die erste normale, bei gewöhnlicher Temperatur feste Fettsäure.

**n-Undecylsäure**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CO}_2\text{H}$  entsteht durch Reduction der *Undecylensäure* (S. 280) aus Ricinusöl.

**Laurinsäure, n-Dodecylsäure**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$ , findet sich als Glycerinester besonders in den Früchten der Lorbeeren: *Laurus nobilis* und in den Pichurimbohnen, als *Cetylester* im Wallrath.

**Myristinsäure, n-Tetradecylsäure**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$ , findet sich in der Muscatbutter: von *Myristica moschata*, als *Cetylester* im Wallrath, *Cocosnussöl*, im Myristin (B. 18, 2011; 19, 1433), in den Erdmandeln (B. 22, 1743) und in der Rindergalle (B. 25, 1829), und als freie Säure, sowie als Methyl ester in der Iriswurzel (B. 26, 2677).

**Palmitinsäure, n-Hexadecylsäure**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$ . Ihr Glycerinester bildet zugleich mit dem der Stearinsäure und der Oelsäure den Hauptbestandtheil der festen thierischen Fette. In grösserer Menge ist die Palmitinsäure, theilweise in freiem Zustande, im Palmöl enthalten. Als *Cetylester* bildet sie den Hauptbestandtheil des Wallrath, als *Myricylester* den Hauptbestandtheil des Bienenwachses. Am vortheilhaftesten gewinnt man sie aus dem Olivenöl, dem Glyceride der Palmitinsäure und Oelsäure; ferner aus japanischem Bienenwachs, das nur aus Palmitinsäure-glycerinester besteht (B. 21, 2265). Künstlich erhält man sie aus Cetylalkohol beim Erhitzen mit Natronkalk (S. 132, 234) auf  $270^\circ$ ; ferner durch Schmelzen von *Oelsäure* mit Kalihydrat u. s. w.

**Margarinsäure, n-Heptadecylsäure**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CO}_2\text{H}$  scheint nicht in den Fetten vorzukommen; man erhält sie künstlich durch Kochen von Cetylcyanid mit Kalilauge.

**Stearinsäure, n-Octadecylsäure**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$  kommt mit Palmitinsäure und Oleinsäure als gemischtes Glycerid in den festen thierischen Fetten, den Talgarten, vor.

**Arachinsäure**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CO}_2\text{H}$  findet sich namentlich im Erdnussöl von *Arachis hypogaea*. Synthetisch ist sie aus Acetessigester mittelst Octadecyljodid (aus Stearylaldehyd) erhalten worden (B. 17, R. 570). Die aus Cacaobutter gewonnene sog. **Theobromsäure**, bei  $72^\circ$  schmelzend, scheint mit der Arachinsäure identisch zu sein.

**Cerotinsäure**  $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}_2$  oder  $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$  (A. 224, 225) findet sich im freien Zustande im Bienenwachs und kann demselben durch kochenden Alkohol entzogen werden. Ferner bildet sie als *Cerylester* den Hauptbestandtheil des chinesischen Wachses.

**Melissinsäure**  $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$  entsteht aus Myricylalkohol (S. 133, 234) durch Erhitzen von Natronkalk und bildet einen wachsartigen Körper, der bei  $88^\circ$  schmilzt, aber wie es scheint, ein Gemenge von zwei Säuren darstellt.

Die hier nicht erwähnten, in die Tabelle aufgenommenen Fettsäuren sind nach den allgemein synthetischen Bildungsweisen erhalten worden, einige werden uns später als Oxydationsproducte oder Reductionsproducte verwickelt zusammengesetzter aliphatischer Verbindungen begegnen-

gleich  
weisen  
fachste  
für die  
dem V  
Bildun  
auf die  
dungsv  
hols,  
daraus  
zu tria  
essigs  
essigs  
erhalte  
aus d  
(S. 238  
auch d  
von L  
ausgeh  
*Oenan*

C  
Meth

C  
C  
Aethy

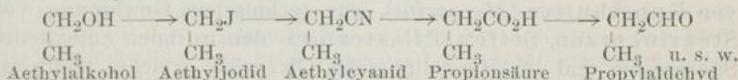
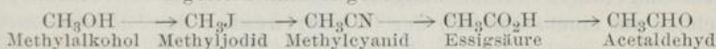
in Betr  
der ge  
Methyl  
Säure  
Silbers

tischer  
von b  
und al  
Constit  
( $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$   
*decylb*  
*säure*  
und e  
dieses

$\text{C}_{17}$   
 $\text{C}_{17}$   
Stear  
 $\text{C}_{17}$   
 $\text{C}_{17}$   
Marg

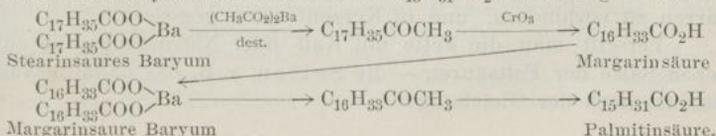
## Aufbau und Abbau der Fettsäuren.

Die synthetischen Bildungsweisen der Fettsäuren sind nicht alle gleich geeignet zum Aufbau derselben. Die Anwendbarkeit der Bildungsweisen 5, 6 und 7 (S. 235) beschränkt sich auf die Synthese der einfachsten Glieder der Reihe. Weit geeigneter als diese Reactionen sind für die Synthese der höheren mono- und dialkylierten Essigsäuren die auf dem Verhalten von Acetessigsäureester und Malonsäureester beruhenden Bildungsweisen 10 und 11, allein man kann der Natur der Sache nach auf diesem Wege keine trialkylierten Essigsäuren bereiten. Nur die Bildungsweise 4, die Synthese eines Säurecyanids aus dem Jodid eines Alkohols, der ein Kohlenstoffatom weniger enthält als das Cyanid und die daraus bereitete Säure, führt nicht nur zu mono- und di-, sondern auch zu trialkylierten Essigsäuren, die Nitrile der letzteren, z. B. der *Trimethyl-essigsäure*, der *Dimethyläthyl-essigsäure* und der *Diäthylmethyl-essigsäure*, sind aus den Jodiden der entsprechenden tertiären Alkohole erhalten worden. Die Nitrilsynthese vermittelt den Aufbau der Säuren aus den Alkoholen, und da man nach der Umwandlungsreaction 4 (S. 238) die Säuren zu Aldehyden und primären Alkoholen reduciren kann, auch den Aufbau dieser Körperklassen. In systematischer Weise wurden von Lieben, Rössl und Janacek (A. 187, 126) vom Methylalkohol ausgehend die normalen Säuren und die entsprechenden Alkohole bis zur *Oenanthsäure* dargestellt nach folgendem Schema:

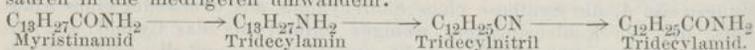


Für den Abbau der normalen Fettsäuren kommen drei Reactionen in Betracht. 1) Die Bildungsweise 8 (S. 235) der Carbonsäuren: Oxydation der gemischten Methyl-n-alkylketone, bei welcher die CO-Gruppe mit der Methylgruppe in Verbindung bleibt. 2) Die Umwandlung 9 (S. 236) der Säureamide durch Brom und Alkalilauge. 3) Die Einwirkung von Jod auf Silbersalze.

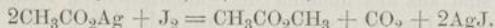
Die erste der drei Reactionen wurde von F. Krafft in systematischer Weise zum Abbau der *Stearinsäure* bis zu normalen Fettsäuren von bekannter Constitution verwendet, wodurch für die Stearinsäure und alle aus ihr erhaltenen niederen Homologen ebenfalls die normale Constitution folgte. Durch Destillation von *stearinsäurem Baryum* ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2$ )<sub>2</sub>Ba und *essigsäurem Baryum* ( $\text{CH}_3\text{CO}_2$ )<sub>2</sub>Ba entsteht *Heptadecylmethylketon*  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COCH}_3$ , welches durch Oxydation in *Margarinsäure*  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{CO}_2\text{H}$  und Essigsäure gespalten wird. *Margarinsäures Baryum* und essigsäures Baryum liefern *Hexadecylmethylketon*  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , dieses bei der Oxydation *Palmitinsäure*  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}_2\text{H}$  und Essigsäure u. s. w.:



Die zweite Methode wurde von A. W. Hofmann (B. 19, 1433) entdeckt, sie wird genauer erst bei den Säureamiden und Nitrilen abgehandelt (S. 260, 262), hier soll nur eine schematische Darstellung ihres Verlaufes gegeben werden. Die Amide der Säuren werden durch Brom und Natronlauge unter Abspaltung der CO Gruppe als CO<sub>2</sub> in die nächst niederen primären Amine umgewandelt, die durch weitere Behandlung mit Brom und Natronlauge das Nitril einer um ein Kohlenstoffatom ärmeren Carbonsäure liefern, deren Amid derselben Umwandlung fähig ist. Auf diese Weise kann man die leichter zugänglichen höheren normalen Fettsäuren in die niedrigeren umwandeln:



3) Einwirkung von Jod auf Silbersalze: Silberacetat liefert neben CO<sub>2</sub> den Essigsäuremethylester; Silbercapronat neben CO<sub>2</sub> den Capronsäureamylester (B. 25, R. 581; 26, R. 237):



#### Technische Verwerthung der Fette und fetten Oele.

Die thierischen Fette, vor allen Hammeltalg und Rindertalg, deren Natur durch Chevreul's im Anfang dieses Jahrhunderts ausgeführte Untersuchungen aufgeklärt wurde, bestehen hauptsächlich aus einem Gemisch der Glycerinester der *Palmitinsäure*, *Stearinsäure* und *Oelsäure*, die man als Palmitin, Stearin und Olein zu bezeichnen pflegt. Man verwendet sie zur Bereitung von Kunstbutter (*Margarine*), zur technischen Gewinnung von Stearinkerzen, Seifen, Pflastern aus den in ihnen enthaltenen Säureresten und zur Herstellung des Glycerins, welches theilweise als solches verbraucht, theils in *Nitroglycerin* (s. d.) umgewandelt wird. Ausser den Talgarten finden als Rohstoffe noch Palmfett, Cocosnussöl und Olivenöl Verwendung.

Das sog. Stearin der Stearinkerzen besteht aus einem Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure. Zur Stearinfabrikation werden feste Fette, namentlich Rinder- und Hammeltalg, mit Kalhydrat oder Schwefelsäure oder überhitztem Wasserdampf verseift und die abgeschiedenen freien Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf destillirt. Das gelbe, halb feste Destillat, ein Gemenge von Stearinsäure, Palmitinsäure und Oleinsäure, wird durch Pressen zwischen erwärmten Platten von der flüssigen Oelsäure befreit. Die hinterbliebene feste Masse wird dann mit etwas Wachs oder Paraffin zusammengeschmolzen, um das Krystallisiren beim Erstarren zu verhindern, und in Kerzenformen gegossen.

Verseift man die Fette mit Kali- oder Natronlauge, so entstehen Salze der Fettsäuren — die Seifen, z. B. das palmitinsaure Natrium nach der Gleichung:

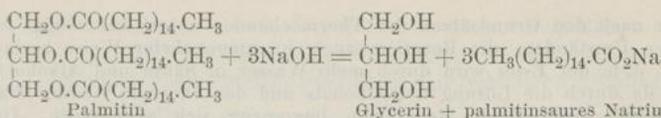
Die Na  
Kalisal  
natrium  
wenig  
Wasser  
Fettsä  
Die an  
oder g  
salze,  
Wasser  
(Empl

auch O  
aus der  
aus Alk  
zuerst  
Fällung  
und fü  
Hierbei  
aus; m  
acetat.  
man au  
Schmel  
Der Sch  
als die

verhan  
stehen

mit Al

statt; s  
man ein  
Zeit ein  
und da  
darauf,



Die Natronsalze sind fest und hart (Kernseifen), während die Kalisalze weiche Massen darstellen (Schmierseifen); durch Chlor-natrium lassen sich die Kaliseifen in Natronseifen überführen. In wenig Wasser lösen sich diese Alkalisalze klar auf, durch viel Wasser erleiden sie aber eine Zersetzung, indem etwas Alkali und Fettsäure frei werden; es beruht hierauf die Wirkung der Seifen. Die anderen Metallsalze der Fettsäuren sind in Wasser sehr schwer oder gar nicht löslich, lösen sich aber meist in Alkohol. Die Bleisalze, welche direct durch Kochen der Fette mit Bleioxyd und Wasser erhalten werden können, bilden die sog. Bleipflaster (*Emplastra*).

Die natürlichen Fette enthalten fast stets mehrere Fettsäuren (häufig auch Oelsäure). Um die Säuren von einander zu trennen, scheidet man sie aus den Alkalisalzen mittelst Salzsäure aus und krystallisirt sie fractionirt aus Alkohol; die weniger löslichen, höheren Fettsäuren scheiden sich dabei zuerst aus. Leichter erreicht man die Trennung mittelst fractionirter Fällung. Man löst die freien Säuren in Alkohol, sättigt sie mit Ammoniak und fügt eine alkoholische Lösung von essigsauerm Magnesium hinzu. Hierbei scheidet sich zuerst das Magnesiumsalz der höheren Fettsäure aus; man filtrirt dasselbe ab und fällt die Lösung wieder mit Magnesiumacetat. Die aus den einzelnen Fractionen abgeschiedenen Säuren unterwirft man aufs Neue derselben Behandlung, bis bei weiterer Fractionirung der Schmelzpunkt der Säure unverändert bleibt — das Zeichen der Reinheit. Der Schmelzpunkt eines Gemenges zweier Fettsäuren liegt meist niedriger als die Schmelzpunkte beider Säuren (ähnlich wie bei den Metalllegirungen).

## Abkömmlinge der Fettsäuren.

### 1. Ester der Fettsäuren.

Die Ester der organischen Säuren sind in ihrem Gesamtverhalten denen der Mineralsäuren ganz ähnlich (S. 141) und entstehen nach ähnlichen Reactionen.

Bildungsweisen. 1) Durch directe Verbindung der Säuren mit Alkoholen, wobei zugleich Wasser gebildet wird:



Diese Umsetzung findet, wie schon erwähnt (S. 142), nur allmählich statt; sie wird durch Erhitzen beschleunigt, ist aber nie vollständig. Nimmt man ein Gemenge gleicher Aeq. Alkohol und Säure, so tritt nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand ein, wo keine Esterbildung mehr stattfindet, und das Gemenge zugleich Alkohol und Säure enthält. Es beruht dies darauf, dass die Wärmetönung der Reaction eine sehr geringe ist, und

daher nach den Grundsätzen der Thermochemie, unter nur wenig modificirten Umständen, die Reaction auch in umgekehrter Weise verlaufen kann, d. h. der Ester wird durch mehr Wasser in Säure und Alkohol zerlegt, da durch die Lösung des Alkohols und der Säure in Wasser Wärme entwickelt wird. Beide Reactionen begrenzen sich gegenseitig. Durch überschüssigen Alkohol kann mehr Säure, durch überschüssige Säure mehr Alkohol in Ester umgewandelt werden. Vollständiger und schneller verläuft die Esterbildung, wenn die Reactionsproducte dem Gemenge beständig entzogen werden. Es geschieht das entweder durch Destillation, wenn der Ester leicht flüchtig ist, oder durch Binden des entstandenen Wassers mittelst Schwefelsäure oder HCl, wodurch zugleich die positive Wärmetönung der Reaction beträchtlich erhöht wird (vgl. dagegen A. 211, 208).

Practisch ergeben sich hieraus folgende Verfahren zur Darstellung der Ester: a) Man destillirt das Gemenge der Säure oder ihres Salzes mit Alkohol und Schwefelsäure. b) Oder (bei schwer flüchtigen Estern) man löst die Säure oder ihre Salze in überschüssigem Alkohol, oder den Alkohol in der Säure, leitet unter Erwärmen HCl-Gas ein, oder fügt Schwefelsäure hinzu, und fällt mittelst Wasser den Ester. c) Die Nitrile der Säuren können unmittelbar in Ester übergeführt werden, indem man sie in Alkohol löst und HCl einleitet oder mit etwas verdünnter Schwefelsäure erhitzt (S. 263).

Ausführliche Untersuchungen über die Esterbildung, welche für die chemische Dynamik von Bedeutung sind, wurden von Berthelot angestellt. Von der einfachen Annahme ausgehend, dass die Mengen Alkohol und Säure, welche sich in der Zeiteinheit verbinden (die Schnelligkeit der Reaction), proportional sind dem Product der reagirenden Massen, deren Menge beständig abnimmt, stellt Berthelot eine Formel auf, nach welcher die Reactionsgeschwindigkeit in jedem Zeitmomente und der Grenzwert berechnet werden kann. Eine ähnliche Formel ist von van t'Hoff abgeleitet worden (B. 10, 669); dieselbe gilt nach Guldberg-Waage und Thomsem für alle begrenzten Reactionen (B. 10, 1023). Eine Zusammenstellung der verschiedenen bezüglichen Berechnungen s. B. 17, 2177; 19, 1700. In neuerer Zeit sind diese Untersuchungen über die Esterbildung von Menschutkin auf die verschiedenen homologen Reihen der Säuren und Alkohole ausgedehnt worden (A. 195, 334; 197, 193; B. 15, 1445, 1572; 21, R. 41). Danach besitzen die primären normalen Alkohole die gleiche Reactionsfähigkeit mit Ausnahme des Methylalkohols, der eine grössere Reactionsfähigkeit zeigt. Die secundären Alkohole werden langsamer esterificirt und noch langsamer die tertiären Alkohole. Bei den Säuren übertrifft die Ameisensäure die Essigsäure und diese die Homologen an Anfangsgeschwindigkeit der Esterificirung, die mit wachsendem Molecül allmählich abnimmt. Die Säuren, bei welchen an der Carboxylgruppe ein primäres Alkyl steht, haben die grösste, die mit secundärem Alkyl eine kleinere und die mit tertiärem Alkyl die kleinste Anfangsgeschwindigkeit.

Ferner sind folgende Bildungsweisen bemerkenswerth: 2) Umsetzung von Alkylestern der Mineralsäuren mit den Salzen organischer Säuren.

(S. 256)

neutra  
aber r  
Fruch  
und fi  
essen  
alle F  
sich in

Volum

die F  
Schne  
(S. 23)  
scher

s. A. 5

in Am

Ester

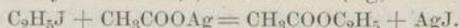
durch  
überge

oder b

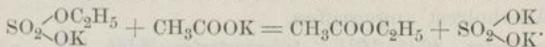
CH<sub>3</sub>  
Durch  
150°

Gew.

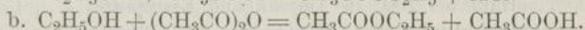
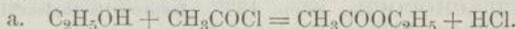
a) Von Alkylhaloïden (J) mit Salzen (Ag) der Säuren:



b) Von alkylschwefelsauren Salzen mit fettsauren Alkalisalzen:



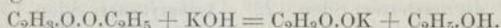
3) Einwirkung der *Säurechloride* (S. 253) oder *Säureanhydride* (S. 256) auf Alkohole oder Alkoholate:



**Eigenschaften.** Die Ester der Fettsäuren sind meist flüssige, neutrale Flüssigkeiten, die in Alkohol und Aether löslich, in Wasser aber meist unlöslich ist. Viele derselben besitzen einen angenehmen Fruchtgeruch, werden in grösserem Maassstab technisch dargestellt und finden eine ausgedehnte Anwendung als künstliche Fruchtessenzen; durch Mengen der verschiedenen Ester lassen sich fast alle Fruchtgerüche darstellen. Die höheren Fettsäureester finden sich in den natürlichen Wachsorten.

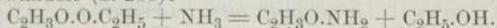
Ueber die Sdep. der Fettsäureester, ihre spec. Gew. und spec. Volume s. B. **14**, 1274; A. **218**, 337; **220**, 290, 319; **223**, 247.

**Umwandlungen.** 1) Durch Erhitzen mit Wasser werden die Fettsäureester theilweise in Alkohol und Säure gespalten. Schneller und vollständig findet diese Zerlegung „Verseifung“ (S. 234, 249) beim Erwärmen mit Alkalien, namentlich in alkoholischer Lösung statt:

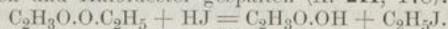


Ueber die Geschwindigkeit der Verseifung durch verschiedene Basen s. A. **228**, 257; **232**, 103; B. **20**, 1634.

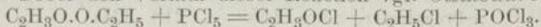
2) Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Ester werden diese in Amide verwandelt (S. 259):



3) Beim Erhitzen mit den Halogenwasserstoffsäuren werden die Ester in Säuren und Haloïdester gespalten (A. **211**, 178):



4) Bei der Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  wird der extraradical Sauerstoff durch Chlor ersetzt und beide Radicale werden in Halogenverbindungen übergeführt. Ueber den Verlauf dieser Reaction vgl. *Oxalsäureester*:



5) Die Ester mit hohen Alkoholradicalen zerfallen beim Erhitzen oder beim Destilliren unter Druck in Fettsäuren und *Olefine* (S. 86).

**Ester der Essigsäure.** Essigsäure-methylester, *Methylacetat*  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ .  $\text{CH}_3$ , Sdep.  $57,5^0$ , sp. Gew. 0,9577 ( $0^0$ ), findet sich im rohen Holzgeist. Durch Chlor wird zuerst der Alkoholrest substituirt:  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , Sdep.  $150^0$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{CHCl}_2$ , Sdep.  $148^0$ .

**Essigsäureäthylester,** *Essigester*  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Sdep.  $77^0$ , sp. Gew. 0,9238 ( $0^0$ ), wird aus Essigsäure, Alkohol und Schwefelsäure

technisch dargestellt; als *Aether aceticus* officinell. Er ist das Ausgangsmaterial zur Bereitung des *Acetessigesters*  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (s. d.), dem einen Generator des *Antipyrins*. Durch Chlor wird ebenfalls der Alkoholrest angegriffen.

**n-Propylester**, Sdep. 101<sup>0</sup>. **Isopropylester**, Sdep. 91<sup>0</sup>. **n-Butylester**, Sdep. 124<sup>0</sup>. **Isobutylester**, Sdep. 116<sup>0</sup>. **Sec. Butylester**, Sdep. 111<sup>0</sup>. **Tert. Butylester**, Sdep. 96<sup>0</sup>. **n-Amylester**, Sdep. 148<sup>0</sup>. **n-Propylmethylcarbinolacetat**  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\cdot\text{CHOCOCH}_3$ , Sdep. 133<sup>0</sup>. **Isopropylmethylcarbinolacetat**, Sdep. 125<sup>0</sup>, zerfällt bei 200<sup>0</sup> in Amylen und Essigsäure.

**Isobutylcarbinolacetat**, *Essigester des Gährungsamylalkohols*, Sdep. 140<sup>0</sup>, ertheilt seiner verdünnten alkoholischen Lösung den Geruch nach Birnen und findet als Birnöl (pear-oil) Anwendung.

**E.-n-hexylester**, Sdep. 169—170<sup>0</sup>, findet sich im Oel von *Heracleum giganteum*, er riecht obstartig. **E.-n-octylester**, Sdep. 207<sup>0</sup>, findet sich ebenfalls im Oel von *Heracleum giganteum*, riecht nach Apfelsinen. Höhere Essigsäureester s. A. 233, 260. **Allylester**, Sdep. 90—100<sup>0</sup>.

**Orthoessigsäureester**  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , Sdep. 132<sup>0</sup>, entsteht beim Erwärmen von *a-Trichloroethan* oder *Methylchloroform*  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  (S. 105) mit Natriumaethylat in ätherischer Lösung.

Ferner haben wir in den Additionsproducten der Aldehyde und Essigsäureanhydrid die Essigester (S. 199) der in freiem Zustand nicht existenzfähigen Glycole kennen gelernt, als deren Anhydride man die Aldehyde auffassen kann.

Bei den mehrsättrigen Alkoholen werden später stets ihre Essigester beschrieben, aus deren Verseifung man einen Rückschluss auf die Zahl der in dem Alkohol vorhandenen Hydroxylgruppen ziehen kann.

**Ester der Propionsäure**. **Methylester**, Sdep. 79,5<sup>0</sup>. **Aethylester**, Sdep. 98,8<sup>0</sup>. **n-Propylester**, Sdep. 122<sup>0</sup>. **Isobutylester**, Sdep. 137<sup>0</sup>. **Isoamylester**, Sdep. 160<sup>0</sup>, riecht ähnlich wie Ananas, vgl. A. 233, 253.

**Ester der n-Buttersäure**. **Methylester**, Sdep. 102,3<sup>0</sup>, riecht nach Reinetten. **Aethylester**, Sdep. 120,9<sup>0</sup>, riecht ananasartig, wird zur künstlichen *Rumfabrikation* verwendet, seine alkoholische Lösung bildet das künstliche Ananasöl (*pineapple oil*). **n-Propylester**, Sdep. 143<sup>0</sup>. **Isopropylester**, Sdep. 128<sup>0</sup>. **Isobutylester**, Sdep. 157<sup>0</sup>. **Isoamylester**, Sdep. 178<sup>0</sup>, riecht nach Birnen. **n-Hexylester**, Sdep. 205,1, und **n-Octylester**, Sdep. 244 bis 245<sup>0</sup>, finden sich im Oel der Früchte von *Heracleum giganteum*, letzterer auch im Oel der reifen Früchte von *Pastinaca sativa* (A. 163, 193; 166, 80; 233, 272).

**Ester der Isobuttersäure**. **Methylester**, Sdep. 92,3<sup>0</sup>. **Aethylester**, Sdep. 110<sup>0</sup>. **n-Propylester**, Sdep. 135<sup>0</sup> (A. 218, 334).

**Ester der Valeriansäuren**. **n-Aethylester**, Sdep. 144<sup>0</sup> (A. 233, 274). **Aethylester**, Sdep. 135<sup>0</sup>. **Isoamylester**, Sdep. 194<sup>0</sup>. **Methylaethyllessigsäureaethylester**, Sdep. 133,5<sup>0</sup> (A. 195, 120). **Trimethyllessigsäureaethylester**, Sdep. 118<sup>0</sup> (A. 173, 372).

**Ester der Hexylsäuren**. **n-H.-aethylester**, Sdep. 167<sup>0</sup>. **Isobutyl-essigsäure-aethylester**, Sdep. 161<sup>0</sup>.

**n-Heptylsäureaethylester**, Sdep. 187—188<sup>0</sup>. **n-Octylsäureaethylester**, Sdep. 207—208<sup>0</sup> (A. 233, 282). **n-Nonylsäureaethylester**, Sdep. 227—228<sup>0</sup>. **n-Caprin-**

säure-aethylester

10—11

ra th  
betref  
arten  
Estern  
die Fe  
Der V

der Sc  
lus un  
stallin  
siren  
C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>  
oder l  
unzers  
und P  
fällt e

Gemen  
C<sub>30</sub>H<sub>61</sub>  
rin e  
Ueber

schmilz  
ester (

C<sub>27</sub>H<sub>53</sub>  
Ceryla

steht  
der S  
dunge  
weil n  
und d  
Bildun

säure-äthylester, Sdep. 243—245°. n-Caprinsäure-isoamylester siedet nicht unzersetzt bei 275—290°; Hauptbestandtheil des Weinfuselöls.

Laurinsäure-äthylester, Sdep. 269°. Myristinsäure-äthylester, Schmp. 10—11°, Sdep. 295°.

### Wallrath und die Wacharten.

Einige hochmoleculare Ester kommen fertig gebildet im Wallrath und in den Wacharten vor, wie schon mehrfach bei den betreffenden Alkoholen und Säuren erwähnt wurde. Die Wacharten unterscheiden sich von den Fetten dadurch, dass sie aus Estern hochmolecularer einsäuriger Alkohole bestehen, während die Fette aus Estern des dreisäurigen Alkohols: Glycerins bestehen. Der Wallrath gehört zu den Wacharten.

Der **Wallrath**, *Cetaceum*, *Sperma Ceti*, findet sich in dem Oele der Schädelknochen der Wale, namentlich des *Physeter macrocephalus* und scheidet sich beim Stehen und Abkühlen als weisse krystallinische Masse aus, die man durch Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Er besteht aus **Palmitinsäure-cetylester**  $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{16}H_{33}$ , der aus heissem Alkohol in wachsglänzenden Nadeln oder Blättern krystallisirt und bei 49° schmilzt. Im Vacuum ist er unzersetzt flüchtig; unter Druck destillirt, zerfällt er in *Hexadecylen* und *Palmitinsäure*. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung zerfällt er in *Palmitinsäure* (S. 246) und *Cetylalkohol* (S. 132).

Die **Wacharten**. Das gew. Bienenwachs besteht aus einem Gemenge von Cerotinsäure  $C_{27}H_{54}O_2$  mit *Palmitinsäure-myricylester*  $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{30}H_{61}$ . Beim Kochen des Wachses mit Alkohol wird die Cerotinsäure; *Cerin* extrahirt, während der Ester: *Myricin* hinterbleibt (A. 224, 225). Ueber andere Bestandtheile des Bienenwachses s. A. 235, 106.

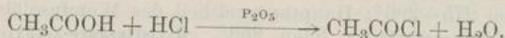
Das *Carnaubawachs*, aus den Blättern des Carnaubabaumes, schmilzt bei 83° und enthält freien *Cerylalkohol* und verschiedene Säureester (A. 223, 283).

Das *chinesische Wachs* besteht aus *Cerotinsäure-cerylester*  $C_{27}H_{54}O_2 \cdot C_{27}H_{55}$ . Durch alkoholisches Kali wird es in *Cerotinsäure* und *Cerylalkohol* zerlegt.

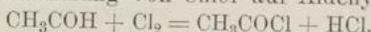
## 2. Säurehaloide oder Haloïdanhydride der Säuren.

Unter Haloïdanhydriden der Säuren oder Säurehaloïden versteht man die Verbindungen, welche durch Ersetzung des Hydroxyls der Säuren durch Halogene entstehen; sie sind die Halogenverbindungen der Säureradiale (S. 219). Man nennt sie Haloïdanhydride, weil man sie als gemischte Anhydride (S. 256) der Fettsäuren und der Halogenwasserstoffsäuren auffassen kann, entsprechend der Bildungsweise I) der Säurechloride.

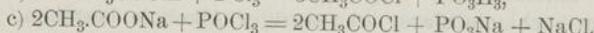
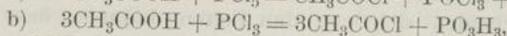
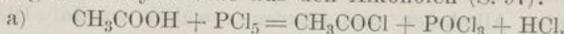
**Säurechloride.** 1) Aus Fettsäure und Chlorwasserstoff mit  $P_2O_5$ :



2) Durch Einwirkung von Chlor auf Aldehyde:

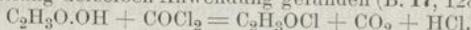


Weit wichtiger ist die Bildungsweise: 3) Einwirkung von Halogenphosphorverbindungen auf Säuren oder Salze, entsprechend der Bildung der Alkylhaloide aus den Alkoholen (S. 97):



Im letzteren Falle entsteht bei Anwendung eines Ueberschusses von fettsaurem Salz das Anhydrid der Fettsäure (S. 256). Die Einwirkung besonders auf die Salze ist sehr heftig.

4) In ähnlicher Weise wie die Phosphorchloride wirkt auch Kohlenoxychlorid auf die freien Säuren und ihre Salze, indem Säurechloride und Säureanhydride gebildet werden, ein Verfahren, das zu fabrikmässiger Darstellung derselben Anwendung gefunden (B. 17, 1285; 21, 1267):

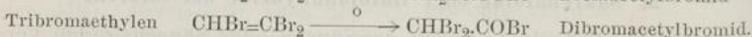
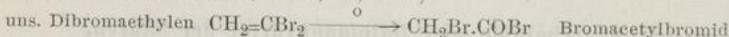


5) Durch Einwirkung von Phosgen auf Zinkalkyle entstehen ebenfalls Säurechloride (S. 235).

**Geschichte.** Das erste Säurechlorid erhielten Liebig und Wöhler 1832 beim Behandeln von *Benzaldehyd*  $C_6H_5COH$  mit Chlor, es war das Benzoylchlorid  $C_6H_5COCl$ , das Chlorid der einfachsten aromatischen Säure, der Benzoëssäure. 1846 entdeckte Cahours die Bildungsweise aromatischer Säurechloride durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Monocarbonsäuren. 1851 stellte Gerhardt (A. 87, 63) durch Behandlung von Natriumacetat mit Phosphoroxychlorid zuerst das Acetylchlorid dar.

**Säurebromide.** 1) In ähnlicher Weise wie die Chlorverbindungen des Phosphors wirken seine Bromverbindungen auf die Fettsäuren oder ihre Salze. Anstatt fertigem Bromphosphor kann man auch ein Gemenge von Phosphor (amorphem) und Brom zur Anwendung bringen.

2) Eine sehr merkwürdige Reaction führt von einigen Bromderivaten des Aethylens zu Bromiden gebromter Essigsäuren durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, wobei eine intramoleculare Atomverschiebung (S. 44) stattfindet (B. 13, 1980; 21, 3356):



**Säurejodide.** Die Jodide der Säureradiale können nicht aus den Säuren, wohl aber aus den Säureanhydriden, durch Einwirkung von Jodphosphor, sowie aus Säurechloriden mit Jodcalcium gewonnen werden.

**Säurefluoride.** Acetylfluorid, ein Phosgen-ähnlich riechendes Gas, entsteht aus Acetylchlorid mit  $AgF$  oder  $AsF_3$  (B. 25, R. 502).

**Eigenschaften und Umwandlungen.** Die Haloïdanhydride der Säuren sind stechend riechende Flüssigkeiten, welche an

der L  
unter  
perau  
säuren  
sprech

2) Mit  
gesetz  
Salze  
der S  
(S. 259)

könne  
werde  
Säure  
7) Du  
cyanid  
an die  
(s. d.),  
der B  
Anhye

steht  
wird  
(3 Th.  
noch S  
nigun  
Natriu  
vom s  
Umwä  
produ

$CH_3CH$   
n-Butyl  
n-B.-Jo  
Isob.-b  
113,5-  
essigsä  
( $CH_2$ )<sub>4</sub>  
134-

23, 23

der Luft rauchen. Sie sind schwerer als Wasser, sinken darin unter und zersetzen sich damit 1) schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von *Carbonsäuren* und Halogenwasserstoffsäuren. Die Reaction ist um so energischer, je leichter die entsprechende Säure in Wasser löslich ist.

Aehnlich reagiren die Säurechloride auf viele andere Körper.

2) Mit den Alkoholen oder den Alkoholaten bilden sie die zusammengesetzten Aether oder *Ester* (S. 251). 3) Bei der Einwirkung auf Salze oder die freien Monocarbonsäuren entstehen die *Anhydride der Säuren* (S. 256). 4) Mit Ammoniak entstehen die *Säureamide* (S. 259) u. s. w.

5) Durch Natriumamalgam, oder besser Natrium und Alkohol können die Säurechloride in *Aldehyde* und *Alkohole* übergeführt werden (S. 115, 187). 6) Durch Einwirkung der Zinkalkyle auf die Säurechloride entstehen *Ketone* und *tertiäre Alkohole* (S. 206, 116). 7) Durch Einwirkung von Cyansilber gehen sie in die sog. *Säurecyanide* über, die als Nitrile der  $\alpha$ -Ketoncarbonsäuren im Anschluss an diese Säuren beschrieben werden. 8) Di- und Polycarbonsäuren (s. d.), welche die Fähigkeit haben Anhydride zu bilden, gehen bei der Behandlung mit Säurechloriden, besonders Acetylchlorid, in ihre Anhydride über.

**Acetylchlorid** [*Aethanoylchlorid*]  $\text{CH}_3\text{COCl}$ , Sdep. 55°. Es entsteht nach der allgemeinen Bildungsweise der Säurechloride und wird dargestellt durch Einwirkung von  $\text{PCl}_3$  (2 Th.) auf Essigsäure (3 Th.) oder von  $\text{POCl}_3$  (2 Mol.) auf Essigsäure (3 Mol.), so lange noch Salzsäure entweicht, und dann destillirt (A. 175, 378). Zur Reinigung destillirt man das Chloracetyl nochmals über wenig trocknes Natriumacetat. Es ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom sp. Gew. 1,130 (0°). Mit Wasser zersetzt es sich sehr energisch. Umwandlungen s. o. Durch Chlor wird es in Chlorsubstitutionsproducte übergeführt, in Chloride der Chloressigsäuren (S. 270).

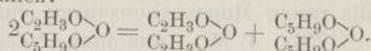
Acetylbromid, Sdep. 81°. Acetyljodid, Sdep. 108°. Propionylchlorid  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ , Sdep. 80°. P.-bromid, Sdep. 104°. P.-jodid, Sdep. 127°. n-Butyrylchlorid  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COCl}$ , Sdep. 101°. n-B.-bromid, Sdep. 128°. n-B.-jodid, Sdep. 146—148°. Isobutyrylchlorid  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCl}$ , Sdep. 92°. Isob.-bromid, Sdep. 116—118°. Isovalerylchlorid  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCl}$ , Sdep. 113,5—114,5°. Isov.-bromid, Sdep. 143°. Isov.-jodid, Sdep. 168°. Trimethyl-essigsäurechlorid  $(\text{CH}_3)_3\text{C.COCl}$ , Sdep. 105—106°. n-Capronsäurechlorid  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COCl}$ , Sdep. 151—153°. Diäthylacetylchlorid  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHCOCl}$ , Sdep. 134—137°. Dimethyläthyl-essigsäurechlorid  $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C.COCl}$ , Sdep. 132°.

Ueber die Chloride höherer Fettsäuren s. B. 17, 1378; 19, 2982; 23, 2384.

## 3. Säureanhydride.

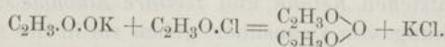
Die Säureanhydride sind die Oxyde der Säureradiale. In den Anhydriden der einbasischen Säuren sind zwei Säureradiale durch ein Sauerstoffatom verbunden; sie entsprechen den Oxyden der einwerthigen Alkoholradiale — den Aethern.

Die einfachen Anhydride, welche zwei gleiche Radiale enthalten, sind meist unzersetzt destillirbar, während die gemischten Anhydride, mit zwei verschiedenen Radicalen, bei der Destillation in zwei einfache Anhydride zerfallen:



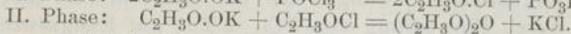
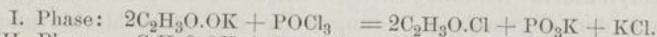
Man scheidet sie daher aus dem Reactionsproduct nicht durch Destillation, sondern durch Extraction mit Aether ab.

Bildungsweisen. 1a) Durch Einwirkung der Chloride der Säureradiale auf die wasserfreien Salze, namentlich die Alkalisalze der Säuren:



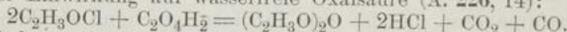
1b) Die Anhydride der höheren Fettsäuren können auch durch Einwirkung von Acetylchlorid auf letztere gewonnen werden (B. 10, 1881).

2) Einwirkung von Phosphoroxychlorid (1 Mol.) auf die trockenen Alkalisalze der Säuren (4 Mol.). Das zunächst gebildete Säurechlorid wirkt sogleich auf überschüssiges Salz ein wie bei Bildungsweise 1:



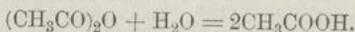
3) Aehnlich wie  $\text{POCl}_3$  wirkt auch Phosgen  $\text{COCl}_2$ , wobei zugleich Säurechloride gebildet werden (S. 254).

4) Eine directe Umwandlung der Säurechloride in Säureanhydride erfolgt bei ihrer Einwirkung auf wasserfreie Oxalsäure (A. 226, 14):

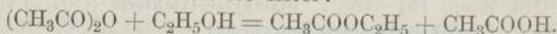


Geschichte. Die Säureanhydride wurden 1851 von Charles Gerhardt entdeckt. Auf die Bedeutung dieser Entdeckung für die *Typentheorie* wurde schon in der Einleitung hingewiesen (S. 23).

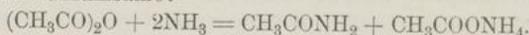
Eigenschaften und Verhalten. Die Säureanhydride sind flüssige oder feste Körper von neutraler Reaction, die in Aether löslich sind. Ihr Siedepunkt liegt höher als derjenige der zugehörigen Säure. 1) Durch Wasseraufnahme gehen sie in die freien Säuren über:



2) Mit Alkoholen bilden sie Ester:



3) Mit  $\text{NH}_3$  und primären und secundären Aminen geben sie Amide und Ammoniumsalze:



4) Mit HCl, HBr, HJ erhitzt zerfallen sie in Säurehaloide und freie Säure:  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{HCl} = \text{CH}_3\text{COCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$ .

5) Durch  $\text{Cl}_2$  werden sie in Säurechloride und gechlorte Säuren verwandelt:  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{COCl} + \text{ClCH}_2\text{COOH}$ .

6) Durch Natriumamalgam werden die Anhydride in Aldehyde und primäre Alkohole umgewandelt.

7) An Aldehyde addiren sich die Anhydride zu Estern (S. 190).

**Essigsäureanhydrid** [*Aethansäureanhydrid*]  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , Sdep.  $137^\circ$ , ist eine bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,073 ( $20^\circ$ ).

Man stellt es durch Destillation eines Gemenges von wasserfreiem Natriumacetat (3 Th.) mit  $\text{POCl}_3$  (1 Th.), oder des Reactionsproductes von gleichen Theilen Acetylchlorid und Natriumacetat dar.

**Propionsäureanhydrid**  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_2\text{O}$ , Sdep.  $168^\circ$ . **Buttersäureanhydrid**, Sdep.  $191-193^\circ$ . **Isobuttersäureanhydrid**, Sdep.  $181,5^\circ$ . **n-Caprönsäureanhydrid** siedet bei  $241-243^\circ$  unt. Zers. **Oenanthsäureanhydrid** siedet bei  $255-258^\circ$  unt. Zers. **Pelargönsäureanhydrid**, Schmp.  $+5^\circ$ . **Palmitinsäureanhydrid**, Schmp.  $64^\circ$ .

#### 4. Säurehyperoxyde.

Die Hyperoxyde der Säureradiale entstehen beim Erwärmen der Chloride oder der Anhydride in ätherischer Lösung mit Baryumhyperoxyd (Brodie, Pogg. **121**, 382):



**Acetylhyperoxyd** ist eine dicke, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Es ist sehr unbeständig, wirkt stark oxydirend, scheidet Jod aus KJ Lösung aus und entfärbt Indigo-Lösung. Im Sonnenlicht wird es zersetzt; beim Erwärmen explodirt es heftig. Durch Barytwasser wird es zerlegt, unter Bildung von Baryumacetat und Baryumhyperoxyd.

#### 5. Thiosäuren.

Denkt man sich den Sauerstoff einer Monocarbonsäure durch Schwefel ersetzt, so sind drei Fälle möglich:

1)  $\text{R'.CO.SH}$  Thiosäuren [*Thiolsäuren*].

2)  $\text{R'.CS.OH}$  Thionsäuren.

3)  $\text{R'.CS.SH}$  Dithionsäuren [*Thionthiolsäuren*].

Aliphatische Säuren nur der ersten Art sind bekannt. Die erste Thiosäure, die Thiacetsäure  $\text{CH}_3\text{COSH}$ , ist von Kekulé (A. **90**, 309) durch Einwirkung von *Phosphorpentasulfid* auf Essigsäure erhalten worden:

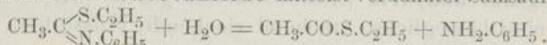


In analoger Weise werden aus den Säureanhydriden durch Phosphorsulfid die Thioanhydride gebildet. Die Thiosäuren entstehen auch durch Einwirkung der Säurechloride auf Kaliumsulfhydrat.

Die widerlich riechenden Thiosäuren entsprechen den Thioalkoholen oder Mercaptanen (S. 147), ihre Sulfanhydride den Säureanhydriden und den einfachen Sulfiden, ihre Disulfide den Hyperoxyden und Alkyldisulfiden:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	$\text{CH}_3\text{COSH}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$
Aethylmercaptan	Thiacetsäure	Essigsäure
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{S}$	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{S}$	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$
Aethylsulfid	Thiacetsäureanhydrid	Essigsäureanhydrid
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{S}_2$	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{S}_2$	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}_2$
Aethyldisulfid	Acetyldisulfid	Acetylhyperoxyd.

Die Ester der Thioisäuren entstehen aus den Salzen der letzteren durch Einwirkung von Alkylhaloïden, und durch Umsetzung von Säurechloriden mit Mercaptanen oder Mercaptiden. Ferner werden sie durch Zersetzung der alkylirten Isothioacetanilide mittelst verdünnter Salzsäure gebildet:



Aethylisothioacetanilid      Thioessigsäureester      Anilin.

Durch conc. Kalilauge werden die Ester in Fettsäuren und Mercaptane gespalten.

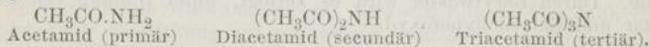
**Thiacetsäure, Thioessigsäure [Aethanthiolsäure]**  $\text{CH}_3\text{COSH}$  ist eine farblose, bei  $93^\circ$  siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,074 bei  $10^\circ$ . Sie riecht nach Essigsäure und Schwefelwasserstoff, und ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Das Bleisalz  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O.S})_2\text{Pb}$  krystallisirt in feinen Nadeln und zersetzt sich leicht unter Bildung von Schwefelblei. Der Aethyl ester  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.S.C}_2\text{H}_5$  siedet bei  $115^\circ$ .

**Acetylsulfid**  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{S}$  ist ein schweres, in Wasser unlösliches gelbes Oel, das bei  $157^\circ$  siedet. Durch Wasser wird es allmählich in Essigsäure und Thioessigsäure zerlegt (B. 24, 3548, 4251).

**Acetyldisulfid**  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{S}_2$  entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Kaliumdisulfid oder von Jod auf die Salze der Thioisäure.

### 6. Säureamide.

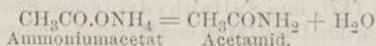
Die Säureamide entsprechen den Alkylaminen. Der Wasserstoff des Ammoniaks kann durch Säureradicale vertreten werden unter Bildung primärer, secundärer und tertiärer Säureamide:



Neuerdings wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass die Constitution der primären Säureamide durch die Formel  $\text{R}'\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NH} \end{array}$  auszudrücken sei (vgl. Benzamid), von der sich die Imidoäther (S. 265) ableiten.

Ebenso wie im Ammoniak kann auch der Wasserstoff der primären und secundären Alkylamine durch Säurereste vertreten werden, wodurch gemischte Amide entstehen.

**Allgemeine Bildungsweisen.** 1) Durch trockene Destillation, besser durch Erhitzen auf etwa  $230^\circ$  (B. 15, 979) der Ammoniumsalze der Fettsäuren (Kündig, 1858). (Zuerst wurde diese Methode 1830 von Dumas bei dem Ammoniumoxalat zur Anwendung gebracht und so *Oxamid* (s. d.) erhalten):



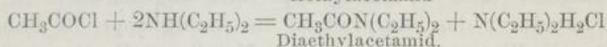
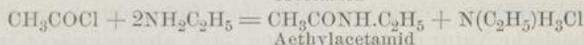
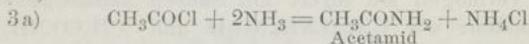
Anstatt der Ammoniumsalze kann man auch ein Gemenge von Natriumsalz und Chlorammonium anwenden. Ueber die Geschwindigkeit und Grenzen der Säureamidbildung s. B. 17, 848.

2) Durch Einwirkung von Ammoniak und primären und secundären Aminen auf Ester (1834 erhielt Liebig auf diese Weise aus Oxaläther: Oxamid):

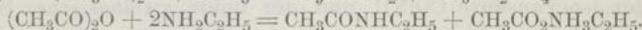
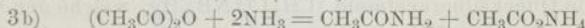


Die Reaction findet besonders in Wasser löslicheren Estern schon in der Kälte statt, sonst erhitzt man mit wässrigem oder besser alkoholischem Ammoniak. Die Reaction gehört zu den sog. umkehrbaren, indem durch Einwirkung von Alkoholen auf Säureamide: Ester und Ammoniak gebildet werden (B. 22, 24).

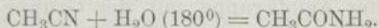
3) Durch Einwirkung a) der Säurehaloide, b) der Säureanhydride auf Ammoniak, primäre und secundäre Alkylamine. (Dieses Verfahren wurde zuerst von Liebig und Wöhler 1832 verwendet, um aus Benzoylchlorid das Amid der Benzoësäure darzustellen.)



Die Reaction eignet sich besonders für die Gewinnung der Amide der höheren Fettsäuren (B. 15, 1728).

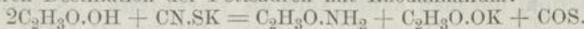


4) Durch Addition von Wasser zu den Säurenitrilen (S. 263):



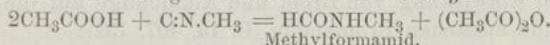
Die Anlagerung von Wasser an das Alkylcyanid erfolgt häufig durch Einwirkung conc. Salzsäure in der Kälte oder durch Mengen des Nitrils mit Eisessig und conc. Schwefelsäure (B. 10, 1061). Auch durch Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung werden die Nitrile unter Entwicklung von Sauerstoff in Amide verwandelt (B. 18, 355).

5) Durch Destillation der Fettsäuren mit Rhodankalium:



Zweckmässiger ist es, das Gemenge blos zu erhitzen (B. 16, 2291; 15, 978). Zur Darstellung von Acetamid kocht man einige Tage lang Eisessig und Rhodanammium. Die aromatischen Säuren geben bei dieser Reaction Nitrile.

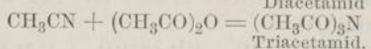
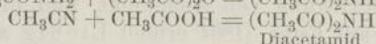
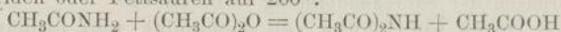
6) Durch Einwirkung von Fettsäuren auf *Carbylamine* (S. 233):



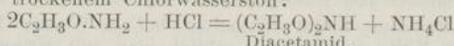
7) Durch Einwirkung von Fettsäuren auf *Isoocyan säureester* (s. d.):



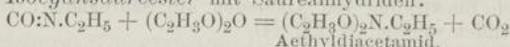
**Secundäre und tertiäre Amide** gewinnt man 1) durch Erhitzen der primären Säureamide (B. 23, 2394), Alkylcyanide oder Säurenitrile mit Säureanhydriden oder Fettsäuren auf 200°:



2) Die secundären Amide entstehen auch durch Erhitzen der primären Amide mit trockenem Chlorwasserstoff:

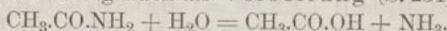


3) Gemischte secundäre Amide entstehen ferner bei der Zusammenwirkung der *Isocyan säureester* mit Säureanhydriden:

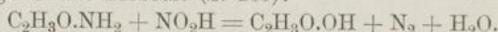


**Eigenschaften und Verhalten.** Die Amide der Fettsäuren sind meist feste, krystallinische Körper, die sich in Alkohol und Aether lösen. Die niederen Glieder sind auch in Wasser löslich und destilliren unzersetzt. Da sie die basische Amidgruppe enthalten, so vermögen sie direct mit Säuren salzartige Verbindungen zu bilden: wie  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.NH}_2.\text{NO}_3\text{H}$  und  $(\text{CH}_3\text{CO.NH}_2)_2.\text{HCl}$ , welche indessen wenig beständig sind, indem durch das Säureradical die basische Natur der Amidgruppe stark abgeschwächt ist. Andererseits hat durch das Säureradical die Amidgruppe die Fähigkeit erlangt, ein Wasserstoffatom gegen Metalle, z. B. Quecksilber oder Natrium (B. 23, 3037), auszutauschen und so Metallverbindungen zu geben, wie Quecksilberacetamid  $(\text{CH}_3\text{CO.NH})_2\text{Hg}$ , welche den Salzen der Isocyan säure  $\text{CO:NH}$  und der Imide zweibasischer Säuren zu vergleichen sind.

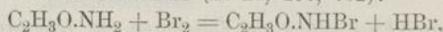
Die Bindung der Amidgruppe mit der Gruppe CO in den Säureradicalen ist nur eine schwache im Vergleich zu der Bindung mit den Alkylen in den Aminen (S. 163). Die Säureamide gehen daher leicht unter Wasseraufnahme in Ammoniumsalze oder Säuren und Ammoniak über. Es findet dies schon 1) beim Erhitzen mit Wasser statt, leichter beim Kochen mit Alkalien oder Säuren, eine Reaction, die man häufig auch als Verseifung (S. 234) bezeichnet:



2) Aehnlich den primären Aminen werden auch die primären Amide durch salpêtrige Säure zersetzt (S. 165):



3) Bei der Einwirkung von Brom und Alkalilauge auf die primären Säureamide entstehen Bromamide (B. 15, 407, 752):



welche weiter Amine bilden (S. 163). 4) Beim Erwärmen mit Phos-

phorsä  
lecül

ein Ers  
bildeten  
ClH un

82°, S  
Wasser  
halten  
spiel g  
Mala  
erst er

thylamid  
diethyl

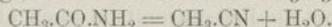
Wasser  
(CH<sub>3</sub>CO

NHBr

Sdep. 2  
Schmp.  
n-Capron  
Methyl-h  
aethyl-a  
95°, Sd  
amid, S  
Schmp.  
Myristin  
Schmp.  
109°, S  
26, 284

denen  
— ein  
atome  
Nitrilb

phorsäureanhydrid oder mit Phosphorchlorid verlieren sie ein Molecül Wasser und gehen in *Nitrile* oder *Alkylcyanide* über:



Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid findet hierbei zunächst ein Ersatz des Sauerstoffatoms durch zwei Chloratome statt; die so gebildeten Amchloride (S. 264), wie  $\text{CH}_3\text{.CCl}_2\text{.NH}_2$ , verlieren zwei Molecüle  $\text{ClH}$  unter Bildung von Nitrilen.

**Formamid**  $\text{H.CO.NH}_2$  s. S. 224.

**Acetamid, Essigsäureamid** [*Aethanamid*]  $\text{CH}_3\text{CO.NH}_2$ , Schmp.  $82^\circ$ , Sdep.  $222^\circ$ , krystallisirt in langen Nadeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Um die Bildungsweisen und das Verhalten der Säureamide zu erläutern, wurde stets Acetamid als Beispiel gewählt, dasselbe wurde 1847 von Dumas, Leblanc und Malaguti durch Einwirkung von Ammoniak auf Essigester zuerst erhalten.

**Acet-methylamid**  $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$ , Schmp.  $28^\circ$ , Sdep.  $206^\circ$ . **Acet-dimethylamid**  $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ , Sdep.  $165,5^\circ$ . **Acet-aethylamid**, Sdep.  $205^\circ$ . **Acet-diaethylamid**, Sdep.  $185-186^\circ$ .

**Diacetamid**  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{NH}$ , Schmp.  $77^\circ$ , Sdep.  $222,5-223,5^\circ$ , ist in Wasser leicht löslich (B. 23, 2395), Darstellung s. S. 260. **Methyldiacetamid**  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{N.CH}_3$ , Sdep.  $192^\circ$ . **Aethyl-diacetamid**, Sdep.  $185-192^\circ$ .

**Triacetamid**  $(\text{CH}_3\text{CO})_3\text{N}$ , Schmp.  $78-79^\circ$ , Darstellung s. S. 260.

**Acetchloramid**  $\text{CH}_3\text{CONHCl}$ , Schmp.  $110^\circ$ . **Acetbromamid**  $\text{CH}_3\text{CO.NHBr} + \text{H}_2\text{O}$ , grosse Tafeln, schmilzt wasserfrei bei  $108^\circ$  (B. 15, 410).

#### Höhere homologe primäre Säureamide.

**Propionamid**, Schmp.  $79^\circ$ , Sdep.  $213^\circ$ . **n-Butyramid**, Schmp.  $115^\circ$ , Sdep.  $216^\circ$ . **Isobutyramid**, Schmp.  $128^\circ$ , Sdep.  $216-220^\circ$ . **n-Valeramid**, Schmp.  $114-116^\circ$ . **Trimethylacetamid**, Schmp.  $153-154^\circ$ , Sdep.  $212^\circ$ . **n-Capronamid**, Schmp.  $100^\circ$ , Sdep.  $255^\circ$ . **Methyl-n-propylacetamid**, Schmp.  $95^\circ$ . **Methyl-isopropylacetamid**, Schmp.  $129^\circ$ . **Isobutyl-acetamid**, Schmp.  $120^\circ$ . **Di-aethyl-acetamid**, Schmp.  $105^\circ$ , Sdep.  $230-235^\circ$ . **Oenanthsäureamid**, Schmp.  $95^\circ$ , Sdep.  $250-258^\circ$ . **n-Caprylsäureamid**, Schmp.  $105-106^\circ$ . **Pelargonsäureamid**, Schmp.  $92-93^\circ$ . **n-Caprinsäureamid**, Schmp.  $98^\circ$ . **Laurinsäureamid**, Schmp.  $102^\circ$ , Sdep.  $199-200^\circ$  (12,5 mm). **Tridecylamid**, Schmp.  $98,5^\circ$ . **Myristinsäureamid**, Schmp.  $102^\circ$ , Sdep.  $217^\circ$  (12 mm). **Palmitinsäureamid**, Schmp.  $106^\circ$ , Sdep.  $235-236^\circ$  (12 mm). **Stearinsäureamid**, Schmp.  $108,5-109^\circ$ , Sdep.  $250-251^\circ$  (12 mm) (B. 15, 977, 1729; 19, 1433; 24, 2781; 26, 2840).

#### 7. Fettsäurenitrile oder Alkylcyanide.

Unter Fettsäurenitrilen versteht man Verbindungen, in denen ein mit einer Alkylgruppe verbundenes Kohlenstoffatom  $\text{R'.C}\equiv$  — ein in jeder Fettsäure enthaltener Rest — die drei Wasserstoffatome des Ammoniaks ersetzt, z. B.  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$  Acetonitril. In den *Nitrilbasen* ist das Stickstoffatom zwar ebenfalls mit drei Valenzen

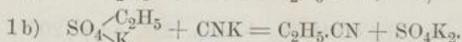
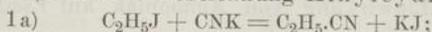
an Kohlenstoff gebunden, aber an drei verschiedene Kohlenstoffatome dreier Alkylreste.

Man bezeichnet die Fettsäurenitrile auch als Alkyleyanide, weil man sie als Alkyläther des Cyanwasserstoffs  $H.C\equiv N$  auffassen kann.

Als Zwischenglieder beim Aufbau der Fettsäuren aus den Alkoholen (S. 247) beanspruchen die Fettsäurenitrile oder Alkyleyanide eine ganz besondere Bedeutung.

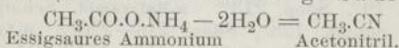
Sie entstehen nach folgenden allgemeinen Bildungsweisen:

1) Kernsynthetisch aus den Alkoholen a) durch Erhitzen der Alkylhaloide mit Cyankalium in alkoholischer Lösung auf  $100^{\circ}$ ; b) durch Destillation der Alkalisalze der Aetherschweifelsäuren mit Cyankalium (daher die Bezeichnung Alkyleyanide):

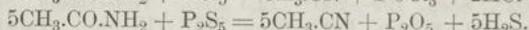
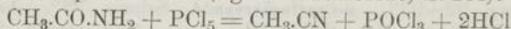


Bei der ersten Reaction bilden sich zugleich in geringer Menge Isocyanide (S. 233). Zu ihrer Entfernung schüttelt man des Destillat mit wässriger Salzsäure, wodurch die Isonitrile in Ameisensäure und primäre Amine umgewandelt werden, bis der widerliche Geruch der Isocyanide verschwunden ist, neutralisirt dann mit Soda und entwässert die Nitrile mit Chlorcalcium.

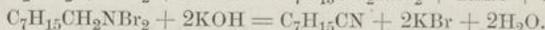
2) Durch trockene Destillation der Ammoniumsalze der Fettsäuren mit Phosphorsäureanhydrid oder ähnlichen wasserentziehenden Mitteln (daher die Bezeichnung: Säurenitrile):



Hierbei entsteht als Zwischenproduct das entsprechende Säureamid. Man kann 3) die Nitrile auch aus den Säureamiden durch Entziehung von Wasser bereiten beim Erhitzen mit  $CaO$ ,  $P_2O_5$  (S. 260),  $P_2S_5$  oder mit Phosphorchlorid (vgl. Amidchloride, S. 264):

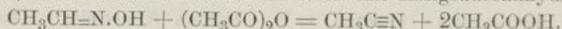


4) Aus den primären Aminen (S. 163) mit mehr als 5 Kohlenstoffatomen durch Einwirkung von Brom und Alkalilauge:



Da man die primären Amine durch Brom und Alkalilauge aus den um ein Kohlenstoff reicheren Säureamiden gewinnen kann, so gestatten diese Reactionen den Abbau der Fettsäuren (S. 247).

5) Aus Aldoximen durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid:



Fertig gebildet finden sich verschiedene Nitrile im Knochenöle-

Geschichte. 1834 entdeckte Pelouze (A. 10, 249) das Propionitril durch Destillation von aethylschwefelsaurem Baryum und Cyankalium. 1847 erhielt Dumas das Acetonitril durch Destillation von Ammoniumacetat für sich oder mit Phosphorsäureanhydrid, sowie von Acetamid (S. 261) mit Phosphorpentoxyd. Dumas, Malaguti und Leblanc (A. 64, 334) einer- und Frankland und Kolbe (A. 65, 269, 288, 299) andererseits lehrten 1847 die Fettsäurenitrile in die entsprechenden Fettsäuren mit Alkalilauge oder verdünnten Säuren umwandeln und zeigten damit, welche Bedeutung die Säurenitrile für die synthetische organische Chemie besitzen.

Eigenschaften und Verhalten. Die Nitrile sind in Wasser meist unlösliche Flüssigkeiten von ätherischem Geruch, die unzeretzt destilliren und neutral reagiren.

Ihre Reactionen beruhen auf der leichten Lösung der dreifachen Stickstoff-Kohlenstoffbindung, es sind meist Additionsreactionen. Die Fettsäurenitrile sind als ungesättigte Verbindungen aufzufassen, in demselben Sinne wie die Aldehyde und Ketone (S. 28, 186). Sie unterscheiden sich von der Blausäure, dem Nitril der Ameisensäure, durch ihren neutralen Charakter. Soweit die Umwandlungen der  $C\equiv N$  Gruppe in Betracht kommen, ist ihr Verhalten dem der Blausäure (S. 225), dem Nitril der Ameisensäure, sehr ähnlich.

1) Durch nascirenden Wasserstoff werden sie in primäre Amine (S. 162) umgewandelt (Mendius).

Am zweckmäßigsten führt man die Reduction mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung aus (B. 22, 812).

2) Mit Halogenwasserstoffsäuren verbinden sich die Nitrile zu Amid- und Imidhaloïden (S. 264).

3) Sie vereinigen sich mit Wasser unter dem Einfluss concentrirter Schwefelsäure und gehen in Säureamide (S. 259) über. Erhitzt man sie mit Wasser auf  $100^{\circ}$ , so nehmen die zuerst gebildeten Säureamide ein zweites Molecül Wasser auf, um sich in Fettsäure und Ammoniak umzuwandeln. Leichter findet die Verseifung der Nitrile statt beim Erhitzen mit Alkalien oder verdünnten Säuren (Salzsäure oder Schwefelsäure). Wirken die Säuren in absolut alkoholischer Lösung auf die Nitrile, so entstehen Ester.

4) Mit Schwefelwasserstoff vereinigen sie sich zu Thiamiden (S. 265).

5) Mit Alkoholen und Salzsäure gehen sie in Imidoäther über (S. 265).

6) Mit den Fettsäuren und den Fettsäureanhydriden bilden sie secundäre und tertiäre Säureamide (S. 260).

7) Mit Ammoniak und primären Aminen vereinigen sie sich zu Amidinen (S. 265).

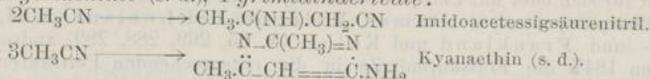
8) Mit Hydroxylamin entstehen Amidoxime (S. 266).

Alle diese Reactionen beruhen auf der Additionsfähigkeit der Nitrile unter Lösung der dreifachen Kohlenstoff-Stickstoffbindung.

Sehr merkwürdig ist die polymerisirende Wirkung von metallischem

Natrium auf Nitrile. In ätherischer Lösung entstehen dimoleculare Nitrile: *Imide* von  $\beta$ -Ketonensäurenitrilen.

Beim Erhitzen mit Natrium auf  $150^{\circ}$  entstehen trimoleculare Nitrile, sog. *Kyanaethine* (s. d.), *Pyrimidinderivate*:



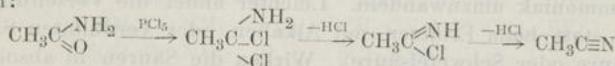
**Acetonitril, Methylcyanid [Aethannitril]**  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Schmp.  $-41^{\circ}$ , Sdep.  $81,6^{\circ}$ , sp. Gew. 0,789 ( $15^{\circ}$ ), ist eine angenehm riechende Flüssigkeit. Man stellt es meist dar durch Erhitzen von Acetamid mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Was seine Bildungsweisen, seine Geschichte und seine Umwandlungsreactionen betrifft, so vgl. den allgemeinen Theil der Fettsäurenitrile.

**Höhere homologe Nitrile.** Propionitril, *Aethylcyanid [Propanitril]*  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ , Sdep.  $98^{\circ}$ , sp. Gew. 0,801 ( $0^{\circ}$ ). *n*-Butyronitril, Sdep.  $118,5^{\circ}$ . *Isobutyronitril*, Sdep.  $107^{\circ}$ . *n*-Valeriansäurenitril, Sdep.  $140,4^{\circ}$ . *Isopropylacetonitril*, Sdep.  $129^{\circ}$ . *Methylaethylacetonitril*, Sdep.  $125^{\circ}$ . *Trimethylacetonitril*, Schmp.  $15-16^{\circ}$ , Sdep.  $105-106^{\circ}$ . *Isobutylacetonitril*, Sdep.  $154^{\circ}$ . *Diaethylacetonitril*, Sdep.  $144-146^{\circ}$ . *Dimethylaethylacetonitril*, Sdep.  $128-130^{\circ}$ . *n*-Oenanthsäurenitril, Sdep.  $175-178^{\circ}$ . *n*-Caprylsäurenitril, Sdep.  $198-200^{\circ}$ . *Pelargonsäurenitril*, Sdep.  $214-216^{\circ}$ . *Methyl-n-hexylacetonitril*, Sdep.  $206^{\circ}$ . *Lauronitril*, Sdep.  $198^{\circ}$  (100 mm). *Tridecylsäurenitril*, Sdep.  $275^{\circ}$ . *Myristinsäurenitril*, Schmp.  $19^{\circ}$ , Sdep.  $226,5^{\circ}$  (100 mm). *Palmitonitril*, Schmp.  $29^{\circ}$ , Sdep.  $251,5^{\circ}$  (100 mm). *Cetylcyanid*, Schmp.  $53^{\circ}$ . *Stearonitril*, Schmp.  $41^{\circ}$ , Sdep.  $274,5^{\circ}$  (100 mm).

Mit den Säureamiden und Säurenitrilen stehen eine Anzahl von Körperklassen in systematischen und genetischen Beziehungen, die im Anschluss an die Nitrile abzuhandeln sind.

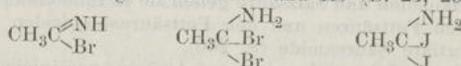
### 8. Amidchloride und 9. Imidchloride (Wallach, A. 184, 1).

Die Amidchloride sind die ersten unbeständigen Einwirkungsproducte von  $\text{PCl}_5$  auf Säureamide, sie spalten Salzsäure ab und gehen in Imidchloride über, die bei nochmaliger Abspaltung von Salzsäure Nitrile liefern:



Acetamid (Acetamidchlorid) (Acetimidchlorid) Acetonitril.

Aus den Nitrilen entstehen die Imidchloride durch Anlagerung von HCl. Noch leichter als HCl lagern sich HBr und HJ (B. 25, 2541) an Nitrile:



Acetimidbromid Acetamidbromid Acetamidjodid.

Ist ein Wasserstoffatom der Amidgruppe durch ein Alkoholoradical ersetzt, so sind die Imidchloride beständiger. Beim Erwärmen aber verlieren sie theilweise Salzsäure und geben chlorhaltige Basen.

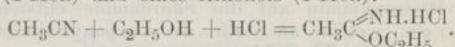
1) Die Imidchloride gehen mit Wasser wieder in die *Säureamide* zurück. Das Chloratom der Imidchloride ist so reaktionsfähig wie das

Chloratom der Säurechloride. 2) Durch Einwirkung von Ammoniak, primären und secundären Aminen entstehen *Amidine* (s. u.). 3) Durch Einwirkung von  $H_2S$  werden *Thioamide* gebildet.

### 10. Imidoäther<sup>1)</sup> (Pinner, B. 16, 353, 1654; 17, 184, 2002).

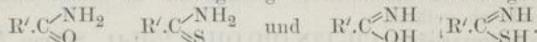
Die Imidoäther sind als Ester der Imidosäuren  $R'.C \begin{smallmatrix} \nearrow NH \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$  aufzufassen, eine Formel, die man in neuerer Zeit für die Säureamide in Betracht zog (S. 258), vgl. auch Thioamide.

Die salzsauren Salze der Imidoäther entstehen durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das mit Aether verdünnte, abgekühlte Gemenge eines Nitrils (1 Mol.) und eines Alkohols (1 Mol.):



Formimidoäther (S. 229). Acetimidoäthyläther, Sdep. 94°, aus dem HCl Salz mittelst Natronlauge abgeschieden, bildet eine eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Mit Ammoniak und Aminen gehen die Imidoäther in *Amidine* über.

**11. Thioamide.** Wie für die Säureamide (S. 258), so hat man für die Thioamide zwei Formulierungsmöglichkeiten in Betracht gezogen:

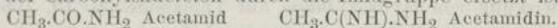


Die Thioamide bilden sich 1) durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Säureamide. 2) Durch Addition von *Schwefelwasserstoff* zu den *Nitrilen* (S. 263):  $CH_3CN + H_2S = CH_3C \begin{smallmatrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow S \end{smallmatrix}$ .

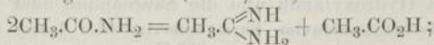
1) Die Thioamide werden leicht in Fettsäuren,  $H_2S$  und  $NH_3$  beziehungsweise Amine gespalten. 2) Mit Chloressigester, Chloraceton und ähnlichen Verbindungen gehen sie in *Thiazolabkömmlinge* (s. d.) über. 3) Mit Ammoniak liefern sie *Amidine*. 4) Mit Hydroxylamin: *Oxamide*.

Thioacetamid, Schmp. 108° (A. 192, 46; B. 11, 340). Thiopropionamid, Schmp. 42—43° (A. 259, 229).

**12. Amidine**  $R.C \begin{smallmatrix} \nearrow NH \\ \searrow NH_2 \end{smallmatrix}$  (A. 184, 121; 192, 46). Die Amidine, welche eine Amid- und eine Imidgruppe enthalten, deren Wasserstoff durch Alkyle ersetzbar ist, können als Derivate der Säureamide betrachtet werden, in denen der Carbonylsauerstoff durch die Imidgruppe ersetzt ist:



Dieselben entstehen: 1) aus den Imidchloriden und Thioamiden mit  $NH_3$  und Aminen; 2) aus Nitrilen durch Erhitzen mit Chlorammonium; 3) aus Säureamiden durch Einwirkung von HCl (B. 15, 208):

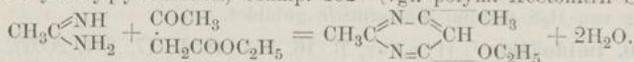


4) aus den Imidoäthern (s. o.) mittelst Ammoniak und Aminen (B. 16, 1647; 17, 179).

Die *Amidine* sind einsäurige Basen, welche in freiem Zustande sehr unbeständig sind und leicht durch Einwirkung verschiedener Reagentien Wasser aufnehmen, die Imidgruppe abspalten und die Säuren oder Säureamide zurückbilden. Mit  $\beta$ -Ketonsäureestern verbinden sie sich zu sog.

<sup>1)</sup> Die Imidoäther und ihre Derivate von A. Pinner. 1892.

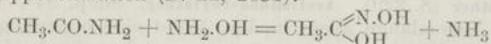
*Pyrimidinen*, z. B. liefern Acetamidinchlorhydrat und Acetessigester: das Dimethyloxyypyrimidin, Schmp. 192° (vgl. polym. Acetonitril S. 264):



Formamidin (S. 229).

**Acetamidin**, *Acediamin*, *Aethenylamidin*  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)\text{NH}$ . Das aus dem HCl-Salz (Schmp. 163°) abgeschiedene Acetamidin reagiert stark alkalisch und zerfällt leicht in Ammoniak und Essigsäure.

**13. Hydroxamsäuren**  $\text{R.C} \begin{array}{l} \diagup \text{N.OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ . Durch Einwirkung von freiem oder salzsaurem Hydroxylamin auf die Säureamide entstehen die sog. Hydroxamsäuren, welche an Stelle des Carbonsäurestoffs die Isosnitrosogruppe enthalten (B. 22, 2854):



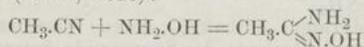
Aethylhydroxamsäure.

Es sind krystallinische Verbindungen, die sich wie Säuren verhalten, und welche mit ammoniakalischer Kupferlösung Niederschläge eines Kupfersalzes geben. Durch Eisenchlorid werden sie in saurer und neutraler Lösung kirschroth gefärbt.

**Aethylhydroxamsäure**  $\text{CH}_3\text{C}(\text{N.OH}).\text{OH} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , Schmp. 59°, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, nicht aber in Aether.

**14. Nitrolsäuren**  $\text{R.C} \begin{array}{l} \diagup \text{NOH} \\ \diagdown \text{NO}_2 \end{array}$  (S. 157). Die Nitrolsäuren sind ihrer genetischen Beziehungen zu den primären Mononitrofettkörpern wegen im Anschluss an diese Verbindungen abgehandelt worden.

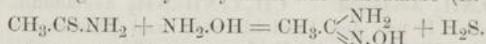
**15. Amidoxime oder Oxamidine**  $\text{R.C} \begin{array}{l} \diagup \text{N.OH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$ . Dieselben können als Amidine aufgefasst werden, in denen ein H Atom der Amid- oder Imidgruppe durch Hydroxyl ersetzt ist. Sie entstehen: durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Amidine (S. 265); durch Addition von Hydroxylamin an die Nitrile (B. 17, 2746):



Acetonitril

Aethenylamidoxim;

durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Thioamide (B. 19, 1668):



Die Amidoxime sind krystallinische, sehr unbeständige Körper, die leicht in Hydroxylamin und die Säureamide oder Säuren zerfallen.

**Methenylamidoxim**, **Formamidoxim** oder **Isuret** (S. 229).

**Aethenylamidoxim**  $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N.OH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$ , Schmp. 135°. **Hexenylamidoxim**, Schmp. 48°. **Heptenylamidoxim**, Schmp. 48–49° (B. 25, R. 637). **Laurinamidoxim**, Schmp. 92–92,5°. **Myristinamidoxim**, Schmp. 97°. **Palmitinamidoxim**, Schmp. 101,5–102°. **Stearinamidoxim**, Schmp. 106–106,5° (B. 26, 2844).

Körpern, welche ebenfalls zu den zuletzt abgehandelten Klassen von Verbindungen gehören, also zu den Imidchloriden, Imidoäthern, Thioamiden, Amidinen, Hydroxamsäuren und Amidoximen, werden

wir noch mehrmals bei den aromatischen Substanzen begegnen. Die aromatischen primären Amine, wie *Anilin*, die *Toluidine*, werden nicht nur technisch in grossem Maassstab dargestellt, sind also leichter zugänglich als die primären aliphatischen Basen, sondern sie handhaben sich auch ihrer geringen Flüchtigkeit wegen viel bequemer. Von ihnen ausgehend hat man phenylirte u. s. w. Abkömmlinge der aliphatischen Imidchloride u. s. w. erhalten. Andreerseits sind Benzoëssäure und ihre Homologen sehr geeignete Ausgangsmaterialien für das Studium der Carboxylabkömmlinge einer Monocarbonsäure. Die Säure vererbt auf viele Derivate ihre Krystallisationsfähigkeit, was die Arbeit wesentlich erleichtert. So treten den aliphatischen Imidchloriden u. s. w. die entsprechenden aromatischen Verbindungen zur Seite.

### Halogensubstituirte Fettsäuren.

Die Reactionen, durch welche man zu den halogensubstituirten Fettsäuren gelangt, sind theilweise dieselben, welche zu den halogensubstituirten Paraffinen führen.

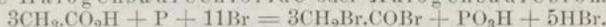
1) Unmittelbare Substitution des Wasserstoffs der mit der Carboxylgruppe verbundenen Kohlenwasserstoffreste durch Halogene.

a) Chlor im Sonnenlicht, oder unter Zusatz von etwas Wasser und Jod, oder unter Zusatz von Schwefel (B. 25, R. 797) oder Phosphor (B. 24, 2209).

b) Brom im Sonnenlicht, oder unter Zusatz von Wasser im geschlossenen Rohr bei höherer Temperatur, oder unter Zusatz von Schwefel (B. 25, 3311) oder Phosphor (B. 24, 2209).

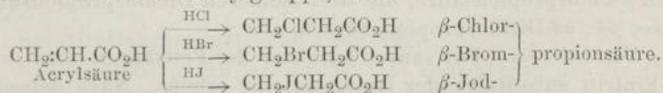
c) Jod mit Jodsäure oder Bromfettsäuren mit Jodkalium.

Noch leichter als die freien Fettsäuren sind die *Säurechloride*, *Bromide* oder *Säureanhydride* der Substitution zugänglich. Lässt man Chlor oder Brom bei Gegenwart von Phosphor auf die Fettsäuren einwirken (Methode von Hell-Volhard), so entstehen Säurechloride und Bromide, die alsdann der Substitution unterliegen. Man erhält schliesslich die Halogensäurechloride oder Halogensäurebromide:



Allein eine Substitution findet nur bei einer Monoalkyl- oder Dialkylessigsäure statt. *Trimethylelessigsäure* kann so nicht chlorirt oder bromirt werden. Daher gibt das Verhalten einer Fettsäure gegen Chlor oder Brom und Phosphor darüber Aufschluss, ob eine Trialkylessigsäure vorliegt oder nicht (B. 24, 2209).

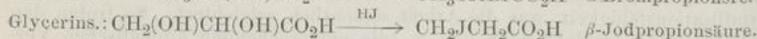
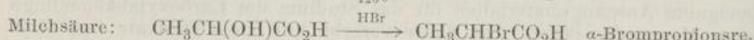
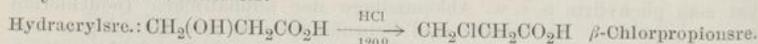
2) Addition von Halogenwasserstoffsäuren an ungesättigte Monocarbonsäuren. Das Halogen lagert sich möglichst entfernt von der Carboxylgruppe, z. B.:



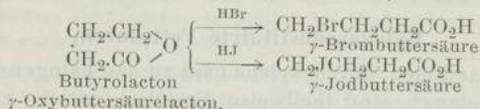
3) Addition von Halogenen an ungesättigte Monocarbonsäuren.

Die Einwirkung von Chlor lässt man wo möglich in  $\text{CCl}_4$  Lösung vor sich gehen. Brom addirt sich häufig ohne Lösungsmittel, aber auch bei Gegenwart von Wasser,  $\text{CS}_2$ , Eisessig,  $\text{CHCl}_3$ .

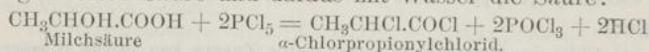
4) Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren a) auf Oxymonocarbonsäuren:



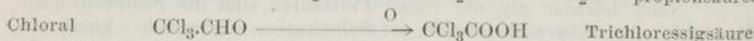
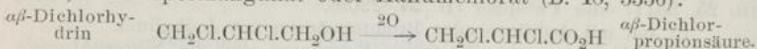
4 b) Auf Lactone, cyclische Anhydride von  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Oxysäuren:



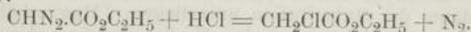
5) Einwirkung von Halogenphosphorverbindungen, besonders  $\text{PCl}_5$  auf Oxymonocarbonsäuren. Man erhält das Chlorid einer gechlorten Säure und daraus mit Wasser die Säure:



Ferner entstehen halogensubstituirte Fettsäuren ähnlich wie die Fettsäuren 6) durch Oxydation halogensubstituierter Alkohole (S. 127) oder Aldehyde (S. 196) mit Salpetersäure, Chromsäure, Kaliumpermanganat oder Kaliumchlorat (B. 18, 3336):



7) Aus Diazofettsäureestern (s. Glyoxylsäure) mit Halogenwasserstoff:



8) Aus Diazofettsäureestern mit Halogenen:



Isomerie und Nomenclatur. Structurisomere Halogenfettsäuren sind erst von der Propionsäure an möglich. Um die Stellung der Halogenatome auszudrücken, bezeichnet man das Kohlenstoffatom, an dem die Carboxylgruppe steht, mit  $\alpha$ , die anderen Kohlenstoffatome der Reihe nach mit  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  u. s. w. Die beiden Monochlorpropionsäuren unterscheidet man durch die Namen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlorpropionsäure, die drei isomeren Dichlorpropionsäuren als  $\alpha\alpha$ -,  $\beta\beta$ -,  $\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäure u. s. w.

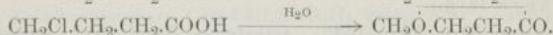
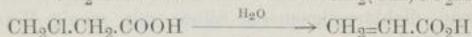
Verhalten. Der saure Charakter der Fettsäuren wird durch den Eintritt substituierender Halogenatome erhöht. Nach denselben Methoden, wie aus den Fettsäuren, gewinnt man aus den halogenirten Fettsäuren: Ester, Chloride, Anhydride, Amide, Nitrile u. s. w.

Umwandlungen. 1) Durch nascirenden Wasserstoff werden die Halogenfettsäuren in Fettsäuren umgewandelt: Rückwärts-substitution.

Besonders wichtig sind die Umwandlungen der Monohalogenfettsäuren, die zu den Alkoholsäuren oder Oxysäuren in demselben Verhältniss stehen wie die Halogenalkyle zu den Alkoholen. In beiden Körperklassen treten die Halogenatome unter ähnlichen Bedingungen in Reaction.

2) Durch kochendes Wasser, oder Alkalilauge, oder Alkali-carbonatlösung wird das Halogen im Allgemeinen gegen Hydroxyl ausgetauscht.

Allein bei den Monohalogenfettsäuren beeinflusst die Stellung des Halogenatoms zur Carboxylgruppe den Verlauf der Reaction wesentlich:  $\alpha$ -Halogensäuren geben  $\alpha$ -Oxysäuren,  $\beta$ -Halogensäuren spalten Halogenwasserstoff ab und gehen in ungesättigte Säuren über,  $\gamma$ -Halogensäuren geben dagegen  $\gamma$ -Oxysäuren, welche leicht Lactone bilden (A. 219, 322):



3) Durch Ammoniak werden die Halogenfettsäuren in Amidofettsäuren umgewandelt.

Kernsynthetische Reactionen. 4) Durch Cyankalium werden Cyanfettsäuren gebildet, *Halbnitrile zweibasischer Säuren*, die durch Salzsäure in zweibasische Säuren übergehen und im Anschluss an letztere abgehandelt werden:



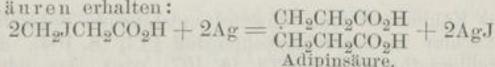
Chloressigsäure

Cyanessigsäure

Malonsäure.

Die Monohalogenensäuren vermitteln den Aufbau der Dicarbonsäuren aus den Monocarbonsäuren.

5) Aus einigen Monohalogenfettsäuren hat man mit Metallen (Ag) Dicarbonsäuren erhalten:



6) und 7) Die Ester der Monohalogenfettsäuren hat man in den Kreis der Acetessigester- und Malonsäureester-synthesen eingeführt und auf die Weise  $\beta$ -Keton-dicarbonsäuren und  $\beta$ -Keton-tricarbonsäuren beziehungsweise Tricarbonsäuren und Tetracarbonsäuren erhalten.

#### Substitutionsproducte der Essigsäure.

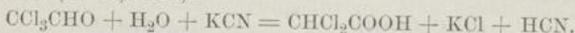
Chlorsubstitutionsproducte. Die Beziehungen der drei chlor-substituirten Essigsäuren zu den sauerstoffhaltigen Verbindungen, als deren Chloride sie aufgefasst werden können, geht aus folgender Zusammenstellung hervor (vgl. S. 127, 197):

*Monochloressigsäure.*  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  entspricht der *Glycolsäure*  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$   
*Dichloressigsäure*  $\text{CHCl}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  „ „ *Glyoxylsäure*  $\text{CHO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$   
*Trichloressigsäure*  $\text{CCl}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$  „ „ *Oxalsäure*  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CO}_2\text{H}$

**Monochloressigsäure**  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ , Schmp.  $62^\circ$ , Sdep.  $185-187^\circ$ .  
 Nach dem Schmelzen erstarrt sie zu einer bei  $52^\circ$  schmelzenden labilen Modification, die von selbst wieder in die gewöhnliche Säure übergeht (B. 26, R. 381). Ihr Natrium-, oder Silbersalz liefert beim Erhitzen Polyglycolid (s. d.). Durch Erhitzen mit Wasser oder Alkalien geht sie in Oxyessigsäure oder Glycolsäure (s. d.), mit Ammoniak in Amidooxyessigsäure oder Glycocoll (s. d.) über.

Aethylester, Sdep.  $145^\circ$ . Chlorid, Sdep.  $106^\circ$ . Bromid, Sdep.  $127^\circ$ . Amid, Schmp.  $116^\circ$ , Sdep.  $224-225^\circ$ . Nitril, Sdep.  $124^\circ$ .

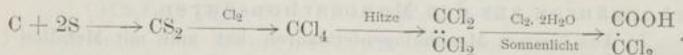
**Dichloressigsäure**  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$  ist flüssig und siedet bei  $190$  bis  $191^\circ$ . Sie entsteht auch beim Erwärmen von *Chloral* (S. 196) mit Cyankalium oder Ferrocyankalium und etwas Wasser; ersetzt man das Wasser durch Alkohole, so erhält man Dichloressigsäureester. Die Blausäure vermittelt bei Gegenwart von Chloral eine Zersetzung des Wassers in seine Componenten (B. 10, 2124):



Beim Kochen von dichloressigsäurem Silber mit wenig Wasser entsteht Glyoxylsäure (s. d.).

Methylester, Sdep.  $142-144^\circ$ . Aethylester, Sdep.  $158^\circ$ . Chlorid, Sdep.  $107-108^\circ$ . Anhydrid, Sdep.  $214-216^\circ$  unt. Zers. Amid, Schmp.  $98^\circ$ , Sdep.  $234^\circ$ . Nitril, Sdep.  $113^\circ$ .

**Trichloressigsäure**  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ , Schmp.  $55^\circ$ , Sdep.  $195^\circ$ , als *acidum trichloroaceticum* officinell, wurde von Dumas 1839 durch Einwirkung von Chlorgas auf Essigsäure im Sonnenlicht zuerst erhalten (A. 32, 101). Ohne dass der chemische Charakter wesentlich geändert wurde, liessen sich drei Wasserstoffatome der Essigsäure durch Chlor ersetzen, eine Thatsache, auf der Dumas die sog. Typentheorie aufbaute (S. 22). Kolbe lehrte 1845 die Trichloressigsäure durch Oxydation von Chloral mit conc. Salpetersäure darstellen (A. 54, 183) und zeigte, wie man sie synthetisch aus den Elementen gewinnen kann:



Der aus Kohlenstoff und Schwefel entstehende Schwefelkohlenstoff  $\text{CS}_2$  geht mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$  (S. 104), dieser in der Hitze in Perchloraethylen  $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$  (S. 107) über, das mit Chlor und Wasser im Sonnenlicht behandelt Trichloressigsäure liefert. Damit war auch die erste Synthese der Essigsäure ausgeführt, denn schon früher hatte Melsens gelehrt, die Trichloressigsäure mittelst Kaliumamalgam in wässriger Lösung in Essigsäure (S. 239) umzuwandeln.

Beim Erwärmen mit Ammoniak oder Alkalien zerfällt die Trichloressigsäure in Chloroform (S. 230) und kohlen-saures Salz.

Methylester, Sdep.  $152,5^\circ$ . Aethylester, Sdep.  $164^\circ$ . Trichloroacetylchlorid, Sdep.  $118^\circ$ . Bromid, Sdep.  $143^\circ$ . Anhydrid, Sdep.  $224^\circ$ . Amid, Schmp.  $141^\circ$ , Sdep.  $239^\circ$ . Perchlloressigsäuremethylester  $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{CCH}_3$ , Schmp.  $34^\circ$ , Sdep.  $192^\circ$  (A. 273, 61).

Bromsubstituirte Essigsäuren. Monobromessigsäure  $\text{CH}_2\text{BrCO}_2\text{H}$ , Schmp. 50—51°, Sdep. 208°. Aethylester, Sdep. 159°. Chlorid, Sdep. 134°. Bromid  $\text{CH}_2\text{Br.COBr}$ , Sdep. 150° (S. 107, 254). Anhydrid, Sdep. 245°. Amid, Schmp. 91°. Nitril, Sdep. 148—150°.

Dibromessigsäure  $\text{CHBr}_2\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 45—50°, Sdep. 232—234°. Aethylester, Sdep. 192°. Bromid  $\text{CHBr}_2\text{COBr}$  (S. 107, 254), Sdep. 194°. Amid, Schmp. 156°.

Tribromessigsäure  $\text{CBr}_3\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 135°, Sdep. 246° unt. Zers. Aethylester, Sdep. 225°. Bromid, Sdep. 220—225°. Amid, Schmp. 120—121°.

Jodessigsäuren. Monojodessigsäure  $\text{CH}_2\text{JCO}_2\text{H}$ , Schmp. 84°. Dijodessigsäure, Schmp. 110°. Trijodessigsäure, Schmp. 150°. Die beiden letzteren Verbindungen sind aus Malonsäure mit Jodsäure erhalten worden (B. 26, 597).

### Substitutionsproducte der Propionsäure.

Die  $\alpha$ -Monohalogenpropionsäuren enthalten ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, sind aber nur in inactiver Form bekannt, sie werden nach Bildungsweise 4a oder 5 (S. 268), die  $\beta$ -Monohalogenpropionsäuren aus Acrylsäure nach Bildungsweise 3 (S. 267), die  $\beta$ -Jodpropionsäure auch nach Bildungsweise 4a aus Glycerinsäure erhalten.

$\alpha$ -Chlorpropionsäure  $\text{CH}_3\text{CHCl.CO}_2\text{H}$ , Sdep. 186°. Aethylester, Sdep. 146°. Chlorid, Sdep. 109—110°. Amid, Schmp. 80°. Nitril, Sdep. 121 bis 122°.  $\alpha$ -Brompropionsäure, Schmp. 24,5°, Sdep. 205°. Aethylester, Sdep. 162°.  $\alpha$ -Jodpropionsäure, dickes Oel.

$\beta$ -Chlorpropionsäure  $\text{CH}_2\text{Cl.CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 41,5°, Sdep. 203 bis 204°. Methylester, Sdep. 156°. Aethylester, Sdep. 162°. Chlorid, Sdep. 143 bis 145°.  $\beta$ -Brompropionsäure, Schmp. 61,5°. Aethylester, Sdep. 69—70° (10 mm). Bromid, Sdep. 154—155°.  $\beta$ -Jodpropionsäure, Schmp. 82°. Methylester, Sdep. 188°. Aethylester, Sdep. 202°. Amid, Schmp. 100° (B. 21, 24, 97).

Dihalogenpropionsäuren:  $\alpha\alpha$ -Säuren durch Chloriren und Bromiren von Propionsäure (B. 18, 235);  $\alpha\beta$ -Säuren durch Addition von Chlor und Brom an Acrylsäure, durch Addition von Halogenwasserstoff an  $\alpha$ -Halogenacrylsäuren und durch Oxydation der entsprechenden Alkohole (S. 268);  $\beta\beta$ -Säuren durch Addition von Halogenwasserstoff an  $\beta$ -Halogenacrylsäuren.

$\alpha\alpha$ -Dichlorpropionsäure  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CO}_2\text{H}$ , Sdep. 185—190°. Aethylester, Sdep. 156—157°. Chlorid, Sdep. 105—115°, aus *Brenztraubensäure* und  $\text{PCl}_5$ . Amid, Schmp. 116° (B. 11, 388). Flüssiges  $\alpha\alpha$ -Dichlorpropionitril, Sdep. 105° (B. 9, 1593). Das  $\alpha\alpha$ -dichlorpropionsäure Silber zersetzt sich beim Erwärmen der wässrigen Lösung in *Brenztraubensäure* und  $\alpha\alpha$ -Dichlorpropionsäure.  $\alpha\alpha$ -Dibrompropionsäure, Schmp. 61°, Sdep. 220°. Aethylester, Sdep. 190°.

$\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäure  $\text{CH}_2\text{Cl.CHCl.CO}_2\text{H}$ , Schmp. 50°, Sdep. 210°. Aethylester, Sdep. 184°.  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure existirt in zwei Modificationen, die sich leicht in einander überführen lassen: die eine schmilzt bei 51°, die andere beständigere bei 64°; siedet bei 227° unt. Zers. Aethylester, Sdep. 211—214°.

**Substitutionsproducte der Buttersäuren.**

$\alpha$ -Chlor-n-buttersäure  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCO}_2\text{H}$ , dicke Flüssigkeit. Aethyl-ester, Sdep. 156—160°. Chlorid, Sdep. 129—132°, aus Butyrylchlorid (A. 153, 241).  $\alpha$ -Brombuttersäure, aus Buttersäure, Sdep. 215°.  $\beta$ -Chlor-n-buttersäure  $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , aus Allylcyamid. Aus Crotonsäure entstehen  $\beta$ -Brom-n-buttersäure und  $\beta$ -Jod-n-buttersäure, Schmp. 110° (B. 22, R. 741).  $\gamma$ -Chlor-n-buttersäure  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 10—10,5°. Aus Trimethylenchlorbromid  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  und KCN entsteht das  $\gamma$ -Chlorbuttersäurenitrit, Sdep. 195—197° (B. 23, 1771), daraus die Säure, die bei 200° in HCl und *Butyrolacton* zerfällt. Aus Butyrolacton entstehen bei der Einwirkung von HBr und HJ (S. 268):  $\gamma$ -Brom-n-buttersäure, Schmp. 33°, und  $\gamma$ -Jod-n-buttersäure, Schmp. 41° (B. 19, R. 165).

$\alpha\beta$ -Dichlorbuttersäure  $\text{CH}_3\text{CHClCHClCO}_2\text{H}$ , Schmp. 63°, und  $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure, Schmp. 85°, entstehen aus Crotonsäure (S. 278).

$\alpha\alpha\beta$ -Trichlorbuttersäure  $\text{CH}_3\text{CHClCCl}_2\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 60°, aus *Butylchloral* (S. 197).

$\alpha$ -Bromisobuttersäure  $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCO}_2\text{H}$ , Schmp. 48°, Sdep. 198—200°.  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHBrCO}_2\text{H}$ , Schmp. 44° (B. 21, R. 5).

**Halogensubstitutionsproducte höherer Fettsäuren.** Von einigen höheren Fettsäuren wurden durch Bromiren für sich oder bei Gegenwart von Phosphor  $\alpha$ -Monobromsäuren dargestellt (B. 25, 486). Ferner entstehen solche Verbindungen durch Addition von Halogenwasserstoffen und Halogenen an ungesättigte Säuren.

Genau untersucht sind die Dibromadditionsproducte ungesättigter Säuren. Bei den  $\alpha\beta$ -Dibromiden wird fast immer durch Zersetzung mit Wasser die  $\text{CO}_2\text{H}$  Gruppe losgelöst unter Bildung gebromter Kohlenwasserstoffe u. s. w., während bei den  $\beta\gamma$ - und  $\gamma\delta$ -Verbindungen niemals Kohlenstoff abgespalten wird, sondern zunächst gebromte Lactone als erstes Zerzeugungsproduct und aus diesen nebeneinander Oxylactone und  $\gamma$ -Keton-säuren entstehen (A. 268, 55).

**B. Oelsäuren, Olefinmonocarbonsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{CO}_2\text{H}$ .**

Die Säuren dieser Reihe, Oelsäuren genannt, weil die Oelsäure zu ihnen gehört, unterscheiden sich von den Fettsäuren durch einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff und stehen zu ihnen in einer ganz ähnlichen Beziehung wie die Alkohole der Allylreihe zu den Grenzalkoholen. Sie können als Derivate der Alkylene  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  aufgefasst werden, entstanden durch Ersatz von einem H Atom durch die Carboxylgruppe.

Einige Bild ungsweisen der ungesättigten Säuren sind denen der Fettsäuren ähnlich, andere entsprechen den Bildungsweisen der Olefine (S. 83), wieder andere sind dieser Körperklasse eigenthümlich.

Aus Körpern von gleichem Kohlenstoffatomgehalt:

1) Gleich den Fettsäuren können sie durch Oxydation der ihnen entsprechenden Alkohole und Aldehyde gewonnen werden; so geben Allylalkohol und Allylaldehyd oder Acrolein die Acrylsäure:

wirkt

 $\text{CH}_2$ beim E  
die  $\gamma$ -Hbeide I  
Wasserb) oder  
gebilde

reihe

 $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ 

CH

häufig  
dies an  
entsteht  
Alkalie

gruppe

Tet

 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ 

Allyljo

Bindu

 $\text{CH}_2$  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ 

das Al

CHCl u

7

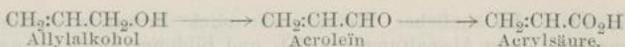
erhalten

aber nu

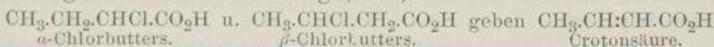
Aldehyd

(vergl.

Riel

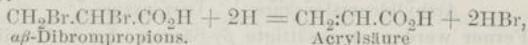


2) Aus den Monohalogenderivaten der Fettsäuren durch Einwirkung von alkoh. Kalilösung (S. 86):



Besonders leicht reagiren die  $\beta$ -Derivate, welche zuweilen schon beim Erhitzen mit Wasser Halogenwasserstoff abspalten (S. 269), während die  $\gamma$ -Halogensäuren Oxyssäuren und Lactone bilden.

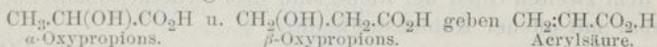
3) Aehnlich spalten die  $\alpha\beta$ -Biderivate der Säuren (S. 271) leicht beide Halogenatome ab, a) entweder bei der Einwirkung von nascerendem Wasserstoff:



b) oder leichter beim Erhitzen mit Jodkaliumlösung, wobei die primär gebildeten Dijodverbindungen Jod abgeben (S. 135):



4) Aus den Oxyfettsäuren, den Säuren der Milchsäurereihe, durch Abspaltung von Wasser, ähnlich wie die Alkyene  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  aus Alkoholen gebildet werden:



Auch hierbei reagiren die  $\beta$ -Derivate besonders leicht, indem sie häufig schon beim Erhitzen Wasser abspalten. Bei den  $\alpha$ -Derivaten wird dies am besten durch Einwirkung von  $\text{PCl}_3$  auf ihre Ester bewirkt; es entstehen zunächst Ester der ungesättigten Säuren, welche dann durch Alkalien verseift werden.

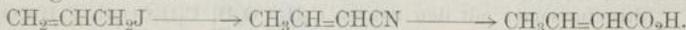
5) Aus den Amidofettsäuren (S. 345) durch Abspaltung der Amidogruppe nach vorhergegangener Methylierung.

6) Durch Addition von Wasserstoff an Acetylen-carbonsäuren:



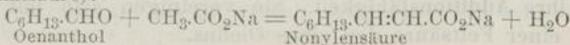
Kernsynthetische Bildungsweisen.

6) Synthetisch werden einige aus den Halogenverbindungen  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{X}$  durch Vermittlung der Cyanide (S. 235) gebildet; so gibt Allyljodid Allylejanid und Crotonsäure, wobei sich die doppelte Bindung verschiebt:



Die Ersetzbarkeit des Halogens durch CN in den Verbindungen  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{X}$  ist jedoch durch die Structur der letzteren bedingt. Während das Allyljodid  $\text{CH}_2\text{:CH.CH}_2\text{J}$  ein Cyanid bildet, sind Chloräthylen  $\text{CH}_2\text{:CHCl}$  und  $\beta$ -Chlorpropylen  $\text{CH}_3\text{.CCl:CH}_2$  nicht dazu befähigt.

7) Einige Säuren sind synthetisch nach der Reaction von Perkin erhalten worden, welche in der Benzolklasse sehr leicht, in der Fettklasse aber nur schwierig stattfindet; dieselbe besteht in der Einwirkung von Aldehyden auf ein Gemenge von Essigsäureanhydrid mit Natriumacetat (vergl. Zimmtsäure):

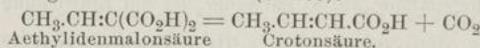


(A. 227, 79). In ähnlicher Weise wirkt auch Brenztraubensäure auf Natriumacetat, unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und Bildung von Crotonsäure (B. 18, 987).

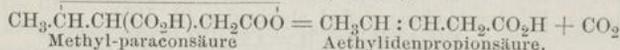
Bildungsweisen, die auf dem Abbau längerer Kohlenstoffketten beruhen:

8) Spaltung von *ungesättigten  $\beta$ -Ketonsäuren*, die man synthetisch aus Acetessigester durch Einführung ungesättigter Radicale gewinnt: Aus *Allylacetessigester* ist die Allylessigsäure erhalten worden (S. 280).

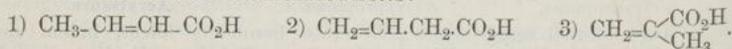
9) Spaltung *ungesättigter Malonsäuren*, welche die zwei Carboxyle an ein C Atom gebunden enthalten (S. 278):



10) Ferner werden ungesättigte  $\beta\gamma$ -Säuren durch Destillation von alkylirten Paraconsäuren gebildet (B. 23, R. 91).



Isomerie. Von dem ersten Glied der Reihe  $\text{CH}_2\text{CHCOOH}$ , der Acrylsäure, ist keine isomere Form denkbar und bekannt. Von dem zweiten Glied der Reihe sind drei structurisomere Formen denkbar mit offener Kohlenstoffkette:



In der That kennt man drei Crotonsäuren: die gewöhnliche feste Crotonsäure, die Isocrotonsäure und die Methacrylsäure. Man schrieb früher der Isocrotonsäure die Formel 2 zu. Es spricht aber vieles dafür, dass beiden Säuren: der gewöhnlichen, festen Crotonsäure und der Isocrotonsäure, dieselbe Structurformel 1 zukommt. Man nimmt daher an, dass Crotonsäure und Isocrotonsäure nur geometrisch oder stereo- oder raumchemisch isomer sind, vgl. die Crotonsäuren S. 277.

An die Crotonsäure und die Isocrotonsäure schliessen sich zahlreiche Paare von Isomeren an, deren Verschiedenheit in der gleichen Weise ge- deutet wird: Angelicasäure und Tiglinsäure; Oelsäure und Elaï- dinsäure; Erucasäure und Brassidinsäure.

Structurisomer mit den Säuren  $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_9\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CO}_2\text{H}$  sind die Monocarbonsäuren des Tri-, Tetra-, Penta- und Hexa- methylens. Also mit den 3 Crotonsäuren die *Trimethylencarbonsäure*

$\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$ , mit den Säuren  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  die *Tetramethylencarbonsäure*

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$  u. s. w. vgl. S. 84.

Verhalten. In ihrem Gesamtcharakter den Fettsäuren ganz ähnlich, unterscheiden sich die ungesättigten Säuren von ihnen durch ihre Additionsfähigkeit. Sie vereinigen also mit dem Charakter einer Fettsäure den eines Olefins.

1) Durch nascirenden Wasserstoff werden sie in Fettsäuren umgewandelt (S. 234).

Die niederen Glieder vereinigen sich bei der Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure meist leicht mit 2H, während die höheren hierbei nicht verändert werden. Durch Natriumamalgam scheinen nur diejenigen Säuren reducirt zu werden, in denen das Carboxyl mit dem doppelt gebundenen Kohlenstoffatompaar vereinigt ist (B. 22, R. 376). Durch Erhitzen mit HJ Säure und Phosphor können alle hydrogenisirt werden.

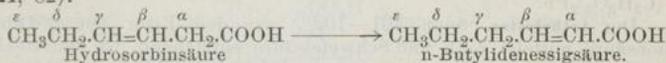
2) Sie vereinigen sich mit Halogenwasserstoffsäuren zu Monohalogenfettsäuren, wobei sich das Halogen gewöhnlich möglichst entfernt von der Carboxylgruppe anlagert (S. 267).

3) Sie vereinigen sich mit Halogenen zu Dihalogenfettsäuren (S. 267).

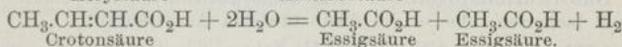
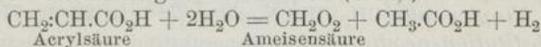
Alle diese Umwandlungen wurden bereits als Bildungsweisen von Fettsäuren und Halogenfettsäuren erwähnt.

4) Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten der ungesättigten Säuren gegen Alkalien.

a) Beim Erhitzen mit wässriger Kali- oder Natronlauge auf 100° können die ungesättigten Säuren, durch Aufnahme der Elemente des Wassers, häufig in Oxysäuren übergeführt werden. So entsteht aus der Acrylsäure  $\alpha$ -Milchsäure:  $\text{CH}_2\text{:CH.CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{.CH(OH).CO}_2\text{H}$ ;  
b)  $\beta\gamma$ -ungesättigte Säuren lagern sich beim Kochen mit Alkalilauge unter Verschiebung der Doppelbindung um in  $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren (Fittig, B. 24, 82):

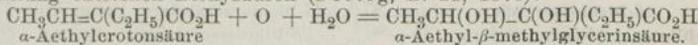


c) Beim Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat erleiden sie meist an der Stelle der doppelten Bindung eine Spaltung, indem zwei einbasische Fettsäuren gebildet werden (S. 236):

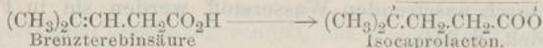


Da sich jedoch unter dem Einfluss des Alkalis die doppelte Bindung gegebenenfalls zu verschieben vermag, so ist die durch schmelzende Alkalien bewirkte Spaltung keine Reaction, die man zum Nachweis der Constitution verwenden darf.

5) Aehnlich wie durch schmelzendes Alkali werden sie auch durch Oxydationsmittel (Chromsäure, Salpetersäure, Chamäleonlösung) gespalten; a) die mit dem Carboxyl verbundene Gruppe wird hierbei meist weiter oxydirt und so eine zweibasische Säure gebildet; b) bei gemässigter Einwirkung entstehen Dioxysäuren (Fittig, B. 21, 1878):



6)  $\beta\gamma$ -ungesättigte Säuren wandeln sich durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in  $\gamma$ -Lactone um:



1) **Acrylsäure** [*Propensäure*]  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 7°, Sdep. 139–140°, entsteht nach den allgemeinen Methoden: aus  $\beta$ -Chlor-,  $\beta$ -Brom- oder  $\beta$ -Jodpropionsäure mittelst alkoh. Kali oder Bleioxyd, aus  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure oder von Jodkalium, aus  $\beta$ -Oxypropionsäure oder Hydracrylsäure beim Erhitzen. Am leichtesten gewinnt man sie aus Acrolein durch Oxydation mit Silberoxyd, oder durch Umwandlung des Acroleins durch aufeinander folgende Behandlung mit Salzsäure und Salpetersäure in  $\beta$ -Chlorpropionsäure und Zerlegung der letzteren Säure mit Alkalilauge (B. 26, R. 777).

Die Acrylsäure ist eine der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser mischt. Bei langem Stehen verwandelt sie sich in ein festes Polymeres. Durch Zink und Schwefelsäure wird sie in der Wärme in *Propionsäure* übergeführt. Mit Brom vereinigt sie sich zu  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure; mit den Halogenwasserstoffen zu den  $\beta$ -substituierten *Propionsäuren* (S. 271). Durch schmelzende Alkalien wird sie in Essigsäure und Ameisensäure gespalten.

Das Silbersalz  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag}$  bildet glänzende Nadeln, ebenso das Bleisalz  $(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Pb}$ .

Der *Aethylester*, Sdep. 101–102°, aus dem Ester der  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure mittelst Zink und Schwefelsäure entstehend, ist eine stechend riechende Flüssigkeit. Der *Methylester* siedet bei 85° und polymerisirt sich in einiger Zeit zu einer festen Masse.

*Acrylchlorid*  $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{COCl}$ , Sdep. 75–76°, *Acrylsäureanhydrid*  $(\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CO})_2\text{O}$ , Sdep. 97° (35 mm), *Acrylamid*  $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CONH}_2$ , Schmp. 84–85°, *Acrylnitril*, *Vinylcyanür*  $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CN}$ , Sdep. 78° (B. 26, R. 776).

*Substitutionsproducte*. Die monosubstituierten Acrylsäuren existiren in 2 Isomeren, ebenso die disubstituierten Acrylsäuren.

$\alpha$ -*Chloracrylsäure*  $\text{CH}_2:\text{CCl}.\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 64–65°, aus  $\alpha\beta$ -, wie auch aus  $\alpha\alpha$ -Dichlorpropionsäure beim Köchen mit alkoh. Kali. Mit HCl-Säure verbindet sie sich bei 100° zu  $\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäure (B. 10, 1499; 18, 244).

$\beta$ -*Chloracrylsäure*  $\text{CHCl}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 84°, entsteht, neben Dichloracrylsäure, durch Reduction von *Chloralid* mittelst Zink und Salzsäure (A. 203, 83; 239, 263), ferner aus *Propiolsäure*  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2$  (S. 283) durch Addition von HCl (Ann. 203, 83). Mit Salzsäure verbindet sie sich zu  $\beta\beta$ -Dichlorpropionsäure. *Aethylester*, Sdep. 146°.  $\alpha$ -*Bromacrylsäure*, Schmp. 69–70°.  $\beta$ -*Bromacrylsäure*, Schmp. 115–116°.  $\beta$ -*Jodacrylsäure* ist in 2 Modificationen bekannt, a) Schmp. 139–140°, b) Schmp. 65° (B. 19, 542).

$\alpha\beta$ -*Dichloracrylsäure*, Schmp. 87°.  $\beta\beta$ -*Dichloracrylsäure*, Schmp. 76–77°.  $\alpha\beta$ -*Dibromacrylsäure*, Schmp. 85–86°.  $\beta\beta$ -*Dibromacrylsäure*, Schmp. 86°.  $\alpha\beta$ -*Dijodacrylsäure*, Schmp. 106°.  $\beta\beta$ -*Dijodacrylsäure*, Schmp. 133° (B. 18, 2284). *Trichloracrylsäure*, Schmp. 76°. *Tribromacrylsäure*, Schmp. 117–118°.

2  
die Iso  
dass m  
der Iso  
räumlic  
zu erkl

M  
Croto  
Natriu  
Isocrot  
die exp  
ration s  
ist sog  
gezoge

I  
Croton  
ducte i

1) Cro

1a)  $\alpha$ -C

1b)  $\beta$ -C

1c)  $\alpha$ -B

1d)  $\beta$ -B

2) Iso

2a)  $\alpha$ -C

2b)  $\beta$ -C

2c)  $\alpha$ -B

I  
Bildung

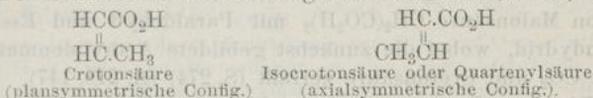
1. du

2. du

bu

2) Crotonsäuren  $C_3H_5.CO_2H$ .

In der Einleitung zu den Olefinecarbonsäuren wurde bereits die Isomerie der Crotonsäuren entwickelt und darauf hingewiesen, dass man die Ursache der Verschiedenheit der Crotonsäure und der Isocrotonsäure oder Quartenylsäure durch die verschiedene räumliche Lagerung der Atome in den Moleculen beider Säuren zu erklären sucht in Sinne der folgenden Formeln (A. 248, 281):



Man sieht in der gewöhnlichen festen Crotonsäure die *cis*-Crotonsäure, weil sie durch Reduction der Tetrolsäure mittelst Natriumamalgam erhalten werden kann (B. 22, 1183); alsdann wäre die Isocrotonsäure die *cis*-*trans*-Crotonsäure (S. 43). (Uebrigens sind die experimentellen Grundlagen der Bestimmung der sog. Configuration sehr unsichere, vgl. B. 25, R. 855, 856; J. pr. Ch. [2] 46, 402; dazu ist sogar die einheitliche Natur der Isocrotonsäure wieder in Zweifel gezogen, vgl. B. 26, 108, dagegen vgl. A. 268, 16.)

Im Nachfolgenden werden die Schmp. und Sdep. der beiden Crotonsäuren und ihrer Monochlor- und Monobromsubstitutionsproducte übersichtlich zusammengestellt:

1) Crotonsäure	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	Schmp. 72°, Sdep. 180°.
1a) $\alpha$ -Chlorcrotonsäure	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	" 99°, " 212°.
1b) $\beta$ -Chlorcrotonsäure	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	" 94°, " 200°.
1c) $\alpha$ -Bromcrotonsäure	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{Br} \end{array}$	" 106,5°.
1d) $\beta$ -Bromcrotonsäure	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{Br} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	" 95°.
2) Isocrotonsäure	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	flüssig " 75° (23 mm).
2a) $\alpha$ -Chlorisocrotonsäure	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	Schmp. 66,5°.
2b) $\beta$ -Chlorisocrotonsäure	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	" 59°, Sdep. 195°.
2c) $\alpha$ -Bromisocrotonsäure	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{Br} \end{array}$	" 92°.

1) Gewöhnliche Crotonsäure entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen S. 272:

- durch Oxydation von Crotonaldehyd  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}.\text{CHO}$  (S. 205);
- durch Einwirkung von alkoh. Kali auf  $\alpha$ -Brom- und  $\beta$ -Jodbuttersäure;

3. durch Einwirkung von KJ Lösung auf  $\beta$ -Dibrombuttersäure;
4. durch Destillation von  $\beta$ -Oxybuttersäure;
5. durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Tetrolsäurelösung;
6. durch Verseifen des aus Allyljodid mit Cyankalium gebildeten Propenylcyanides  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CN}$ , des sog. Allylcyanides (B. 21, R. 494);
7. am leichtesten gewinnt man die Crotonsäure durch Erhitzen von Malonsäure  $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$  mit Paraldehyd und Essigsäureandrydrid, wobei die zunächst gebildete Aethylidenmalonsäure in  $\text{CO}_2$  und Crotonsäure zerfällt (S. 274) (A. 218, 147).

Die gew. Crotonsäure krystallisirt in feinen wolligen Nadeln oder in grossen Tafeln. Sie löst sich in 12 Th. Wasser von  $20^\circ$ . Die wässerige Lösung reducirt beim Erwärmen alkalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Durch Zink und Schwefelsäure wird sie in normale Buttersäure übergeführt; Natriumamalgam ist ohne Einwirkung. Mit HBr und HJ vereinigt sie sich zu  $\beta$ -Brom- und  $\beta$ -Jodbuttersäure; mit Chlor und Brom bildet sie  $\beta$ -Dichlor- und  $\beta$ -Dibrombuttersäure. Beim Schmelzen mit Kali zerfällt sie in zwei Molecüle Essigsäure; durch Salpetersäure wird sie in Essigsäure und Oxalsäure gespalten, durch Kaliumpermanganat zu Dioxybuttersäure oxydirt (A. 268, 7).

1a)  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure  $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  entsteht aus Trichlorbuttersäure (S. 272) mittelst Zink und Salzsäure, oder Zinkstaub und Wasser; ferner aus  $\beta$ -Dichlorbuttersäureester mit alkoh. Kali (B. 21, R. 243).

1b)  $\beta$ -Chlorcrotonsäure  $\text{CH}_3\text{CCl}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  entsteht in geringer Menge, neben  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure, aus Acetessigester (s. unten) und durch Addition von HCl zu Tetrolsäure (B. 22, R. 51). Beim Kochen mit Alkalien bildet sie wieder Tetrolsäure (S. 284).

Sowohl  $\alpha$ - als  $\beta$ -Chlorcrotonsäure werden durch Natriumamalgam in gew. Crotonsäure übergeführt.

1c)  $\alpha$ -Bromcrotonsäure (s. o.), aus Dibrombuttersäureester.

1d)  $\beta$ -Bromcrotonsäure entsteht aus Tetrolsäure (B. 21, R. 243) (S. 284).

2) **Isocrotonsäure, Quartenylsäure, Cis-trans-Crotonsäure, Allo-crotonsäure**, ist zuerst aus  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure mittelst Natriumamalgam erhalten worden und entsteht ebenso auch aus  $\alpha$ -Chlorisocrotonsäure. Beim Erhitzen auf  $170-180^\circ$  im geschlossenen Rohr, wie auch theilweise beim Destilliren wird sie in gew. Crotonsäure verwandelt. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sie gleich der Crotonsäure nur Essigsäure, wobei vielleicht durch Umlagerung die erstere zunächst entsteht. Durch Natriumamalgam wird sie nicht verändert. Mit HJ verbindet sie sich zu  $\beta$ -Jodbuttersäure (B. 22, R. 741). Mit  $\text{Cl}_2$  verbindet sie sich zu einem flüssigen Dichlorid  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$  der Iso- $\beta$ -dichlorbuttersäure, welches  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure bildet. Mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  wird sie zu *Isodioxybuttersäure* (s. d.) oxydirt (A. 268, 16).

2a)  $\alpha$ -Chlorisocrotonsäure entsteht aus der freien  $\beta$ -Dichlorbuttersäure, aus gew. Crotonsäure mit Natronlauge, ist in Wasser von den 4 Chlorcrotonsäuren am leichtesten löslich (B. 22, R. 52).

2b)  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure entsteht, neben  $\beta$ -Chlorcrotonsäure, durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  und Wasser auf Acetessigester  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{R}$ , aus der zunächst gebildeten  $\beta$ -Dichlorbuttersäure  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ; ferner entsteht sie durch längeres Erhitzen von  $\beta$ -Chlorcrotonsäure.

Sowohl  $\alpha$ - als  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure bildet mit Natriumamalgam flüssige Isocrotonsäure (B. 22, R. 52).

2c)  $\alpha$ -Bromisocrotonsäure entsteht aus der freien  $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure mittelst Natronlauge (B. 21, R. 242).

3) Methacrylsäure  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $+16^\circ$ , Sdep.  $160,5^\circ$ . Ihr Aethylester ist zuerst durch Einwirkung von  $\text{PCl}_3$  auf Oxyisobuttersäureester  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  erhalten worden. Am leichtesten gewinnt man sie aus der Citrabrombrenzweinsäure, aus Citraconsäure  $+ \text{HBr}$ , durch Kochen mit Wasser oder Natriumcarbonatlösung:  $\text{C}_5\text{H}_7\text{BrO}_4 = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{HBr}$ . Sie bildet in Wasser leicht lösliche Prismen. Durch Natriumamalgam wird sie leicht in Isobuttersäure verwandelt. Mit  $\text{HBr}$  und  $\text{HJ}$  Säure verbindet sie sich leicht zu  $\alpha$ -Brom- und Jodisobuttersäure, mit Brom zu  $\alpha\beta$ -Dibromisobuttersäure, wodurch die angenommene Constitution Bestätigung findet (J. pr. Ch. [2] 25, 369). Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie in Propionsäure und Ameisensäure.

3. Säuren  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ . Von den hierher gehörigen Säuren ist die Angelicasäure, die  $\alpha\beta$ -Dimethylacrylsäure, die wichtigste. Sie steht zu der Tiglinsäure in demselben Verhältnisse wie die Isocrotonsäure zur festen Crotonsäure (S. 277).

Die Angelicasäure  $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $45^\circ$ , Sdep.  $185^\circ$ , findet sich in freiem Zustande neben Valeriansäure und Essigsäure in der Angelicawurzel *Angelica archangelica*; ferner als Butyl- und Amylester neben Tiglinsäureamylolester im römischen Camillenöl, dem Oel von *Antemis nobilis*.

Von der flüssigen Valeriansäure trennt man die Angelicasäure, die beim starken Abkühlen erstarrt, durch Abpressen. Angelicasäure und Tiglinsäure lassen sich mittelst der Ca Salze trennen; das Salz der ersteren ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich (B. 17, 2261).

Durch längeres Erhitzen der reinen Angelicasäure bis zum Sieden wird sie vollständig in Tiglinsäure umgewandelt; ebenso durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure bei  $100^\circ$ . In heissem Wasser löst sie sich leicht auf; mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig. Aethylester, Sdep.  $141^\circ$ .

Tiglinsäure,  $\alpha$ -Methylerotonsäure  $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $64,5^\circ$ , Sdep.  $198^\circ$ , findet sich im Römisch-Camillenöl (s. o.) und im Crotonöl aus *Croton tiglium*, einem Gemenge der Glycerinester verschiedener Fett- und Oelsäuren. Sie entsteht aus *Methyloethyl-oxyessigsäure* ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$  nach Bildungsw. 4, S. 273. Aethylester, Sdep.  $152^\circ$ .

Mit Brom bilden sie zwei verschiedene Dibromüre (A. 250, 240; 259, 1; 272, 1; 273, 127; 274, 99). Constitution vgl. auch B. 24, R. 668.

Die drei theoretisch möglichen Säuren  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  mit normaler Kette sind ebenfalls bekannt (Fittig, B. 26, 2081). Ihre Formeln, Schmp.,

Siedep., sowie die Schmp. ihrer Bromadditionsproducte sind in folgender Zusammenstellung enthalten:

	Schmp.	Sdep.	Schmp.
Propylidenessigsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ ,	+8°	201°	Bromid 56°.
Aethylidenpropionsäure $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ,	—	194°	" 65°.
Allylessigsäure (S. 274) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ,	—	187°	" 58°.

Dimethylacrylsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 70°, entsteht aus  $\beta$ -Oxyisovaleriansäure durch Destillation.

4) Säuren  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Von normalen Säuren gehören hierher die Hydro- und die Isohydro-sorbinsäure.

Hydrosorbinsäure, Propyliden-propionsäure  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , Sdep. 208°, entsteht aus Aethylparaconsäure  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\text{COO}$  nach der allgemeinen Bildungsweise 10, S. 274, wes-

halb man sie für eine  $\beta\gamma$ -ungesättigte Säure hält. Sie ist das erste Reductionsproduct der Sorbinsäure  $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Bei der Reduction findet zugleich eine Verschiebung der doppelten Bindung statt. Kocht man die Hydrosorbinsäure mit Natronlauge, so geht sie in die isomere über, deren Bildung man bei der Reduction der Sorbinsäure hätte erwarten können, in die Isohydrosorbinsäure oder Butylidenessigsäure:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{CHCO}_2\text{H}$ , Schmp. 33°, Sdep. 216° (B. 24, 83). Ihr Bromadditionsproduct liefert beim Kochen mit Wasser Oxycaprolacton und Homölavulinsäure (A. 268, 69).

Ferner sind von den Säuren  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$  und  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$  die Brenzterebinsäure und die Teracrylsäure bemerkenswerth wegen ihres genetischen Zusammenhanges mit zwei Oxydationsproducten des Terpentins, der

Terebinsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{COO}$ , durch deren Destillation die Brenzterebinsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (A. 208, 37) und der Terpenylsäure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$  durch deren Destillation die Teracrylsäure  $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , Sdep. 218°, sich bildet (A. 208, 79). Die Brenzterebinsäure geht durch

Erhitzen und durch HBr in das Isocaprolacton  $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{COO}$  (s. d.) über. Die Teracrylsäure liefert mit HBr das isomere Heptolacton  $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}$ .

Nonylensäure  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}:\text{CHCO}_2\text{H}$ , aus Oenanthol s. allgemeine Bildungsweise 7, S. 273.

Decylensäure  $\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , aus Hexylparaconsäure nach der allgemeinen Bildungsweise 10, S. 274.

Undecylensäure  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 24,5°, Sdep. 165° (15 mm). Sie entsteht durch Destillation von Ricinusölsäure (S. 282) im luftverdünnten Raum. Sie liefert bei der Oxydation Sebacinsäure  $(\text{CH}_2)_8(\text{CO}_2\text{H})_2$  (s. d.) (B. 19, R. 338; 19, 2224).

Höhere Olefinmonocarbonsäuren. Um in den höheren Olefinmonocarbonsäuren die Stelle der doppelten C-Bindung zu ermitteln, führt man dieselben in die entsprechenden Acetylenmonocarbonsäuren (S. 283) über, die man entweder durch Oxydation an der Stelle der dreifachen C-Bindung spaltet oder zuerst in Ketoncarbonsäuren unwandelt und diese spaltet. So liefert Oelsäure die Stearolsäure, letztere liefert bei der Oxydation Azelaänsäure  $\text{C}_7\text{H}_{13}(\text{CO}_2\text{H})_2$  und Pelargonsäure  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CO}_2\text{H}$ . Dies spricht dafür, dass in der Stearolsäure die C Atome 9 und 10 sich in

dreifach  
säuresäure m  
bei 400°  
Säurean  
amin u  
säure (

Oelsäur

Stearols

Ketoxin  
stearins

festgest

14°, S

meiste

Mand

als Ne

mit Ka

Die get

Blei in

löslich

blei ge

nirt ma

Beim S

dann r

niedrig

Essigs

Korkse

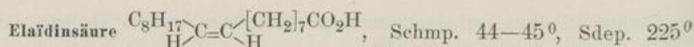
säure (

stearin

M

 $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{BrO}_2$  u





(10mm), entsteht aus Oelsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure. Das Elaïdinsäurebromid schmilzt bei  $27^\circ$  und wird durch Natriumamalgam wieder in Elaïdinsäure verwandelt.

**Isoölsäure**  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ , Schmp.  $44-45^\circ$ , entsteht aus dem JH Additionsproduct der Oelsäure, der Jodstearinsäure bei der Behandlung mit alkoholischem Kali oder aus der Monoxystearinsäure, die durch conc. Schwefelsäure aus Oelsäure erhalten wird, durch Destillation unter vermindertem Druck (B. **21**, R. 398; **21**, 1878).

Oelsäure und Elaïdinsäure geben mit Jodwasserstoff reducirt: Stearinsäure, Oelsäure, Elaïdinsäure und Isoölsäure werden durch schmelzendes Kalihydrat in Palmitinsäure und Essigsäure gespalten, eine Reaction, aus der man keinen Schluss auf dieselbe Lage der doppelten Bindung der drei Säuren ziehen darf (S. 275). Man neigt sich dazu, Oelsäure und Elaïdinsäure als stereoisomer, die Isoölsäure als Structurisomeres der beiden anderen aufzufassen.

Mit Brom liefern die drei Säuren drei verschiedene Dibromstearinsäuren, mit Kaliumpermanganat vorsichtig oxydirt drei verschiedene Dioxystearinsäuren.

**Erucasäure**  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}=\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{CO}_2\text{H}$ , **Brassidinsäure**  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}=\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{CO}_2\text{H}$ . Die Erucasäure oder Brassinsäure, Schmp.  $33-34^\circ$ , Sdep.  $254,5^\circ$  (10 mm), findet sich als Glycerinester im Rüböl von *Brassica campestris*, im fetten Oel des Senfsamens und im Traubenkernöl. Die Brassidinsäure, Schmp.  $60^\circ$ , Sdep.  $256^\circ$  (10 mm) entsteht aus Erucasäure mit salpetriger Säure (B. **19**, 3320) und verhält sich zu ihr wie die Elaïdinsäure (S. 277) zur Oelsäure. Oxydirt liefert die Erucasäure: Nonylsäure und Brassylsäure (B. **24**, 4120; **25**, 961, 2667; **26**, 639, 838, 1867, R. 795, 811). Isoerucasäure s. B. **27**, R. 166.

Der Oleïnsäure sehr ähnlich, obgleich nicht zu derselben Reihe gehörend, sind **Leinölsäure** und **Ricinusölsäure**, erstere eine zweifach ungesättigte Säure, letztere eine ungesättigte Oxyssäure.

Die **Leinölsäure**  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ , oder **Linölsäure**, findet sich als Glycerinester in den trocknenden Oelen, die sich leicht an der Luft oxydiren, sich dadurch mit einer Haut bedecken und fest werden: wie im Leinöl, Hanföl, Mohnöl und Nussöl; während in den nicht trocknenden Oelen: Baumöl oder Olivenöl, Rapsöl aus *Brassica campestris*, Rüböl aus *Brassica rapa*, Mandelöl, Eieröl, Fischthran und Leberthran Oleïnsäure-glycerinester enthalten ist.

Durch Oxydation der Linölsäure mit Chamäleon entstehen verschiedene Oxyfettsäuren, aus deren Bildung auf die Existenz einiger anderen Säuren in der rohen flüssigen Leinölsäure geschlossen wird (B. **21**, R. 436, 659).

**Ricinusölsäure**, **Ricinölsäure**  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$ , findet sich als Glycerinester im Ricinusöl. Ihr Bleisalz ist in Aether löslich. Bei der Destillation wird sie unter Bildung von *Oenanthol*  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$  (S. 196) und *Undecylensäure*  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (S. 280) zersetzt.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie in *Sebacinsäure*  $C_8H_{16}(CO_2H)_2$  und *sec. Octylalkohol*  $(C_8H_{17})(CH_2)CHOH$  gespalten, mit Brom vereinigt sie sich zu einem festen Dibromide. Beim Erhitzen mit HJ Säure (Jod und Phosphor) entsteht eine Monojodölsäure  $C_{18}H_{35}JO_2$ , aus der durch Zink und Salzsäure Stearinsäure gebildet wird. Durch salpetrige Säure wird Ricinusölsäure in die isomere Ricinelaïdinsäure verwandelt, welche bei  $53^\circ$  schmilzt (B. 21, 2735).

**Rapinsäure**  $C_{18}H_{34}O_3$  im Rüböl als Glycerinester (B. 20, 2387).

### Ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-3}.CO_2H$ .

Die Säuren dieser Formel enthalten entweder ein dreifach gebundenes Kohlenstoffpaar, wie das *Acetylen* (S. 90), oder zwei doppeltgebundene Kohlenstoffpaare, wie die *Diolefine* (S. 93); man theilt sie daher ein in Acetylenmonocarbonsäuren: Propiolsäurereihe und Diolefinmonocarbonsäuren.

### C. Acetylen-carbonsäuren.

**Bildungsweisen.** 1a) Aus den Bromadditionsproducten der Oelsäuren und 1b) aus den monohalogen-substituirten Oelsäuren mit alkoholischem Kali, ähnlich wie die Acetylene aus den Dihalogenadditionsproducten und den Monohalogen-substitutionsproducten der Olefine.

2) Aus den Natriumverbindungen der Monoalkylacetylene durch  $CO_2$ :  $CH_3.C \equiv CNa + CO_2 = CH_3.C \equiv C.CO_2Na$ .

Wie die Acetylene sind sie befähigt, zwei und vier einwertige Atome zu binden.

**Propiolsäure, Propargylsäure** [*Propinsäure*]  $CH:C.CO_2H$ , Schmp.  $+6^\circ$ , siedet bei  $144^\circ$  unt. Zers., ist die dem Propargylalkohol (S. 135) entsprechende Säure. Ihr Kaliumsalz  $C_3HO_2K + H_2O$  entsteht aus dem primären Kaliumsalz der Acetylendicarbonsäure beim Erwärmen der wässrigen Lösung bis zur neutralen Reaction:  $CO_2HC \equiv CCO_2K = CH \equiv CCO_2K + CO_2$ , ähnlich wie aus Malonsäure Essigsäure gebildet wird (S. 236). Aus der wässrigen Lösung des Salzes werden durch ammoniak. Silber- und Kupferchlorür-Lösung explosive Metallverbindungen gefällt. Beim längeren Kochen mit Wasser zerfällt das Kaliumsalz in Acetylen und Carbonat. Die freie Propiolsäure bildet eine nach Eisessig riechende Flüssigkeit. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und reducirt Silber- und Platinsalze. Im Sonnenlicht (bei Luftabschluss) polymerisirt sie sich zu *Trimesinsäure* (s. d.):  $3C_2H.CO_2H = C_6H_3(CO_2H)_3$ .

Durch Natriumamalgam wird die Propiolsäure in Propionsäure übergeführt. Mit den Halogenwasserstoffen verbindet sie sich zu  $\beta$ -Halogenacrylsäuren (S. 276 und B. 19, 543), mit Halogenen zu  $\alpha\beta$ -Dihalogenacrylsäuren.

Der Aethyl-ester siedet bei  $119^\circ$ , bildet eine beständige Kupferverbindung und wird durch Zink und Salzsäure zu *Propargyläthyläther*  $CH:C.CH_2OC_2H_5$  reducirt (S. 141, B. 18, 2271).

Chlorpropionsäure  $\text{CCl}=\text{C}.\text{CO}_2\text{H}$  ist aus *Dichloracrylsäure* (S. 276), Brompropionsäure aus *Mucobromsäure* (s. d.), Jodpropionsäure, Schmp.  $140^\circ$ , aus ihrem bei  $68^\circ$  schmelzenden *Aethyläther*, den die Cu-Verbindung des Propionsäureesters mit Jod liefert, erhalten worden. Die drei Säuren werden leicht in Kohlensäure und selbstentzündliches *Chloracetylen*  $\text{CCl}=\text{CH}$ , bezw. *Bromacetylen* und *Jodacetylen* zerlegt. Durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren entstehen  $\beta$ -*Dihalogenacrylsäuren*, durch Addition von Halogenen: *Trihalogenacrylsäuren*.

Aus den Natriumverbindungen der entsprechenden Alkylacetylene sind mit Kohlensäure die folgenden Homologen der Propionsäure dargestellt worden (B. 12, 853; J. pr. Ch. [2] 37, 417):

	Schmp.	Sdep.
<b>Tetrolsäure</b> , Methylacetylen-carbonsäure $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}.\text{CO}_2\text{H}$	$76^\circ$	$203^\circ$
<b>Aethylacetylen-carbonsäure</b> . . . . . $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}.\text{CO}_2\text{H}$	$80^\circ$	—
<b>n-Propylacetylen-carbonsäure</b> . . . . . $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}.\text{CO}_2\text{H}$	$27^\circ$	$125^\circ$ (20 mm)
<b>Isopropylacetylen-carbonsäure</b> . . . . . $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{C}\equiv\text{C}.\text{CO}_2\text{H}$	$38^\circ$	$107^\circ$ (20 mm)
<b>n-Butylacetylen-carbonsäure</b> . . . . . $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3.\text{C}\equiv\text{C}.\text{CO}_2\text{H}$	flüss.	$136^\circ$ (20 mm)

Am besten ist die Tetrolsäure untersucht, welche auch aus  $\beta$ -Chlorcrotonsäure und  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure durch Kochen mit Kalilauge erhalten worden ist. Bei  $210^\circ$  zerfällt sie in  $\text{CO}_2$  und Allylen  $\text{C}_3\text{H}_4$ , mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  in Essigsäure und Oxalsäure. Mit  $\text{HCl}$  und  $\text{HBr}$  verbindet sie sich zu  $\beta$ -Chlor- und  $\beta$ -Bromcrotonsäure, mit  $\text{Br}_2$  zu Dibromcrotonsäure, Schmp.  $95-96^\circ$  (A. 268, 101).

Einige höhere Homologe der Propionsäure sind aus den Bromadditionsproducten höherer Olefinmonocarbonsäuren (S. 280) mit alkoholischem Kali bereitet worden:

**Undecolsäure**  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , Schmp.  $59,5^\circ$ , aus *Undecylensäurebromid*.  
**Stearolsäure**  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ , Schmp.  $48^\circ$ , aus *Oelsäure- und Elaidinsäurebromid*.

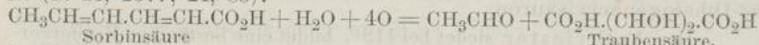
**Behenolsäure**  $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$ , Schmp.  $57,5^\circ$ , aus *Eruca- und Brassidinsäurebromid* (B. 24, 4116; 26, 640, 1867).

Stearolsäure und Behenolsäure liefern mit rauchender Salpetersäure Stearoxylsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_4$ , Schmp.  $86^\circ$  und Behenoxylsäure  $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_4$ , Schmp.  $96^\circ$ , wahrscheinlich Diketomonocarbonsäuren. Mit Schwefelsäure geht die Stearolsäure in Ketostearinsäure, Behenolsäure in Ketobrassidinsäure über (B. 26, 1867), deren Oxim sich mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  umlagert in  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CO}.\text{NH}[\text{CH}_2]_8\text{CO}_2\text{H}$ . (Oxydation vgl. Eruca- und Brassidinsäure S. 282.)

#### D. Diolefin-carbonsäuren.

**Pentachlorpentolsäure**  $\text{C}_4\text{Cl}_5.\text{CO}_2\text{H}$ , mit Chlor und Alkali aus o-Amidophenol (B. 26, 2104).

**Sorbinsäure**  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $134,5^\circ$ , Sdep.  $228^\circ$ , entsteht aus dem neben Aepfelsäure im Saft unreifer Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) (A. 110, 129) vorkommenden Sorbinöl, einem Lacton, der sog. *Parasorbinsäure* (s. d.), durch Behandlung mit Natronlauge oder Salzsäure (B. 27, 351). Durch Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  liefert sie Aldehyd und *Traubensäure* (s. d.), wodurch die Constitution der Sorbinsäure festgestellt ist (B. 23, 2377; 24, 85):



Durch Natriumamalgam wird sie in *Hydrosorbinsäure* übergeführt (S. 280).  
 Sorbinsäureaethylester Sdep.  $195^\circ$ .

Diallylacetessigsäure  $(\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2)_2\text{CHCO}_2\text{H}$ , Sdep.  $227^\circ$ , entsteht aus Diallylacetessigesther und aus Diallylmalonsäure. Durch Salpetersäure wird sie zu Tricarballysäure  $(\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2)_2\text{CHCO}_2\text{H}$  oxydirt.

Geraniumsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}=\text{CH}.\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ , Sdep.  $153^\circ$  (13 mm), entsteht aus Citral (S. 205) durch Oxydation oder aus seinem Oxim (B. 26, 2717); sie wird mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  in eine hydroaromatische isomere Säure umgewandelt.

#### IV. Die zweiwerthigen Alkohole oder Glycole und ihre Oxydationsproducte.

In dem vorhergehenden Abschnitt wurden die einwerthigen Alkohole und ihre Oxydationsproducte: die Aldehyde, Ketone und Monocarbonsäuren mit ihren Derivaten abgehandelt.

An sie schliessen sich die zweiwerthigen Alkohole oder Glycole und diejenigen Verbindungen, die man als Oxydationsproducte von Glycolen auffassen kann.

Die Glycole leiten sich von den Kohlenwasserstoffen ab durch Ersatz von zwei an verschiedenen Kohlenstoffatomen stehenden Wasserstoffatomen durch zwei Hydroxyle. Allein während wir bei den einwerthigen Alkoholen nur drei Klassen: primäre, secundäre und tertiäre Alkohole zu unterscheiden haben, ist die Zahl der Klassen der Glycole doppelt so gross. Die Verbindungen, welche man als Oxydationsproducte der Glycole auffassen kann, enthalten entweder zwei gleichartige reactionsfähige Atomgruppen, wie

die Dialdehyde (*Glyoxal*  $\text{CHO}.\text{CHO}$ ),

die Diketone (*Diacetyl*  $\text{CH}_3\text{CO}.\text{CO}.\text{CH}_3$ ),

die Dicarbonsäuren (*Oxalsäure*  $\text{COOH}.\text{COOH}$ )

und zeigen daher zweimal die typischen Eigenschaften der Oxydationsproducte der einwerthigen Alkohole — Verbindungen von doppelter Function —, oder sie enthalten zwei verschiedene reactionsfähige Atomgruppen in demselben Molecül und besitzen daher die typischen Eigenschaften von verschiedenen Körperfamilien zugleich. Solche Verbindungen von gemischter Function sind:

Aldehydalkohole (*Glycolylaldehyd*  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHO}$ ),

Ketonalkohole (*Acetylcarbinol*  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CO}.\text{CH}_3$ ),

Aldehydketone (*Brenztraubensäurealdehyd*  $\text{CH}_3\text{CO}.\text{CHO}$ ),

Alkoholsäuren od. Oxyssäuren (*Glycolsäure*  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{COOH}$ ),

Aldehydosäuren (*Glyoxylsäure*  $\text{CHO}.\text{COOH}$ ),

Ketonsäuren (*Brenztraubensäure*  $\text{CH}_3\text{CO}.\text{COOH}$ ).

Während wir es bei den einwerthigen Alkoholen und ihren Oxydationsproducten mit vier Körperfamilien: Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und