

SPECIELLER THEIL.

1. Classe: Methanderivate.

I. Kohlenwasserstoffe.

A. Gesättigte oder Grenzkohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$

U e b e r s i c h t:

		Sm.-P.	S.-P.			Sm.-P.	S.-P.
CH_4	Methan . .	-186 ⁰	-164 ⁰	$C_{16}H_{34}$	Hexadecan	+ 18 ⁰	288 ⁰
C_2H_6	Aethan . .		- 93 ⁰	$C_{17}H_{36}$	Heptadecan	+ 23 ⁰	303 ⁰
C_3H_8	Propan . .		- 45 ⁰	$C_{18}H_{38}$	Octadecan .	+ 28 ⁰	317 ⁰
	Butane:			$C_{19}H_{40}$	Nonadecan	+ 32 ⁰	330 ⁰
C_4H_{10}	1. Normalb.		+ 1 ⁰	$C_{20}H_{42}$	Eicosan . .	+ 37 ⁰	{ 205 ⁰ †)
	2. Isobutan		- 17 ⁰	$C_{21}H_{44}$	Heneicosan	+ 40 ⁰	{ 215 ⁰
	Pentane:			$C_{22}H_{46}$	Docosan . .	+ 44 ⁰	{ 225 ⁰
C_5H_{12}	1. Normalp.		+ 38 ⁰	$C_{23}H_{48}$	Tricosan . .	+ 48 ⁰	{ 234 ⁰
	2. Isopentan		+ 30 ⁰	$C_{24}H_{50}$	Tetracosan	51 ⁰	{ 243 ⁰
	3. Tertiärp.	- 20 ⁰	+ 9 ⁰	—	—	—	—
C_6H_{14}	Hexane . .		69 ⁰ *)	$C_{27}H_{56}$	Heptacosan	60 ⁰	{ 270 ⁰
C_7H_{16}	Heptane . .		98 ⁰	—	—	—	—
C_8H_{18}	Octane . . .		124 ⁰	$C_{31}H_{64}$	Hentria-		
C_9H_{20}	Nonane . . .	- 51 ⁰	150 ⁰	—	contan . .	68 ⁰	{ 302 ⁰
$C_{10}H_{22}$	Decane . . .	- 32 ⁰	173 ⁰	$C_{32}H_{66}$	Dicetyl . .	70 ⁰	{ 310 ⁰
$C_{11}H_{24}$	Undecan . .	- 26 ⁰	195 ⁰	—	—	—	—
$C_{12}H_{26}$	Dodecan . .	- 12 ⁰	214 ⁰	$C_{35}H_{72}$	Pentatria-		
$C_{13}H_{28}$	Tridecan . .	- 6 ⁰	234 ⁰	—	contan . .	75 ⁰	{ 331 ⁰
$C_{14}H_{30}$	Tetradecan .	+ 5 ⁰	253 ⁰	—	—	—	—
$C_{15}H_{32}$	Pentadecan .	+ 10 ⁰	271 ⁰	$C_{60}H_{122}$	Hexacontan	101 ⁰	—

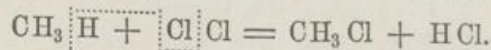
*) Alle beigefügten Zahlenangaben von Hexan an beziehen sich auf die normalen (s. u.) Kohlenwasserstoffe.

†) { bedeutet Siedepunkt unter 15 mm Druck.

Die Anfangsglieder der Reihe bis etwa zu jenen mit vier Kohlenstoffatomen sind Gase, die sich mit zunehmender Kohlenstoffatomzahl stets leichter condensiren lassen. Die folgenden Glieder sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; ihr Siedepunkt steigt mit wachsender Kohlenstoffatomzahl. Die höheren Homologen sind von etwa $C_{16}H_{34}$ (Sm.-P. + 18°) an bei gewöhnlicher Temperatur fest; sie sieden schliesslich nur noch im luftverdünnten Raume unzersetzt und bei sehr hoher Temperatur, während sich der Schmelzpunkt langsam bis auf schliesslich etwa 100° erhöht. In Wasser sind die Methanhomologen fast oder ganz unlöslich; in Alkohol sind die gasförmigen ein wenig, die flüssigen leicht, die festen allmähig immer schwerer löslich. Ihre specifischen Gewichte beim Schmelzpunkte steigen bei wachsender Kohlenstoffatomzahl von 0,4 an aufwärts und nähern sich einem Grenzwerte von etwa 0,78. Derselbe ist von $C_{11}H_{24}$ an schon fast erreicht, so dass für die höheren Glieder das Gesetz gilt: Die Molecularvolumina sind proportional den Moleculargewichten (*Kraft*).

Sie sind in keiner Weise fähig, Wasserstoff oder Halogen zu binden (s. S. 28); Brom oder Schwefelsäure absorbiren sie nicht. Man bezeichnet sie daher als gesättigte Kohlenwasserstoffe oder Grenzkohlenwasserstoffe. Auch rauchende Salpetersäure wirkt nur wenig oder gar nicht auf sie ein; z. B. wird Methan selbst bei 150° von einem Gemisch rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure nicht angegriffen. Gegen Chromsäure oder Kaliumpermanganat sind sie in der Kälte gleichfalls sehr indifferent; eine eventuell eintretende Oxydation führt meist direct zu Kohlensäure. Den ursprünglich nur auf die festen Kohlenwasserstoffe (aus Braunkohlen etc.) bezüglichen Namen Paraffine (von *parum affinis*) hat man daher auf die ganze homologe Reihe ausgedehnt.

Durch Halogene (Chlor, Brom) tritt Substitution ein; der ersetzte Wasserstoff verbindet sich dabei mit einer dem eingetretenen Halogen gleichen Menge desselben zu Halogenwasserstoff (siehe Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe):



Der Procentgehalt dieser Kohlenwasserstoffe nähert sich mit wachsendem Kohlenstoff einer bestimmten Grenze, und zwar

derjenige
Zusamm

Proc.	C
C	75
H	25

Es
höhere H
zu unter
Kohlenst
maassge

Iso
mal nur
jedoch z
handen,
stiren in
aus, dass
in versch
zweignu
Kette¹⁾,
Kette,
C

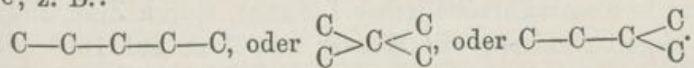
Ers
man n
Kohlen
Die
werden
Nur
gleichart
Vo
kommen
in gasfö
rein, als
1) N
einander

derjenigen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} , $= CH_2$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Proc.	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	$C_{16}H_{34}$	$C_{22}H_{46}$	$C_{24}H_{50}$	$C_{35}H_{72}$	Grenzwert C_nH_{2n}
C	75,00	80,00	81,82	83,72	84,60	85,16	85,21	85,36	85,71
H	25,00	20,00	18,18	16,28	15,40	14,84	14,79	14,64	14,29

Es ist daher nicht möglich, zwei einander nahestehende höhere Homologe (z. B. C_{22} und C_{24}) durch die Elementaranalyse zu unterscheiden; die Bildungsweisen aus Körpern von bekannter Kohlenstoffatomzahl und die Schmelzpunkte sind hier allein noch maassgebend.

Isomeren. Für die Formeln CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 ist jedesmal nur ein Repräsentant bekannt; für die Formel C_4H_{10} sind jedoch zwei, für C_5H_{12} drei, für C_6H_{14} bereits fünf Isomere vorhanden, und auch die meisten höheren Kohlenwasserstoffe existieren in verschiedenen isomeren Formen. Man schliesst hieraus, dass die Kohlenstoffatome in diesen verschiedenen Isomeren in verschiedener Weise gebunden sind, in den einen ohne Verzweigung in einer Reihe an einander, wie die Glieder einer Kette¹⁾, in den anderen unter Bildung einer verzweigten Kette, z. B.:



Erstere Kohlenwasserstoffe, mit unverzweigter Kette, nennt man normale Kohlenwasserstoffe, die letzteren Iso-Kohlenwasserstoffe (Weiteres s. S. 48).

Die Principien der Ermittlung solcher Constitutionsformeln werden bei Butan und Pentan dargelegt werden.

Nur solche Homologe sind vergleichbar, deren Constitution eine gleichartige ist, so speciell die normalen Kohlenwasserstoffe.

Vorkommen. Die Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe kommen in der Natur häufig vor. So findet sich das Methan in gasförmigen Exhalationen als Naturgas, insbesondere, fast rein, als gasförmiger Begleiter des Petroleums, ferner als Gruben-

¹⁾ Natürlich nicht in dem Sinne, dass sie räumlich geradlinig an einander gereiht wären (s. S. 17).

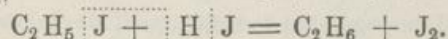
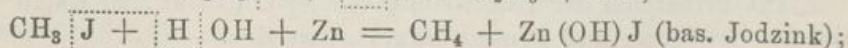
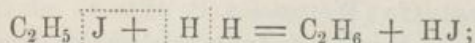
gas und als Sumpfgas. Die nächst höheren Homologen sind in dem Petroleum aufgelöst enthalten, welches auch eine reichliche Menge der höheren Kohlenwasserstoffe enthält; feste Kohlenwasserstoffe kommen auch als Ozokerit (Erdwachs) vor. Durch fractionirte Destillation hat man aus dem Petroleum eine grosse Anzahl von hierhin gehörigen Verbindungen abgeschieden. Heptan und Hexadecan finden sich auch im Pflanzenreiche.

Bildungsweisen. A. *Bei der Destillation von Braunkohlen*, von Boghead-, Cannelkohle, von Holz, bituminösen Schiefern, auch von Steinkohlen (aber in weit geringerer Menge) entstehen sowohl gasförmige, als auch flüssige und feste Glieder dieser Reihe. — Desgleichen erhält man Paraffine beim Auflösen von Kohlenstoffeisen in Säuren, und beim Erhitzen von Holz, Steinkohle, Holzkohle (nicht Graphit) mit Jodwasserstoff.

Ein Paraffingemisch, welches dem Petroleum in seiner Zusammensetzung sehr ähnlich ist, entsteht durch Zersetzung von *Fetten* (Fischthran) durch Hitze unter Druck (C. Engler, B. 21, 1816; 26, 1449).

B. *Aus Substanzen mit gleichem Kohlenstoffatomgehalt:*

1. Aus den *Halogenalkylen*¹⁾ $C_nH_{2n+1}X$, überhaupt aus Substitutionsproducten der Kohlenwasserstoffe, durch Austausch des Halogens gegen Wasserstoff (Rückwärtssubstitution). Solche ist zu bewirken durch Natriumamalgam (oder Natrium in absolut-alkoholischer Lösung), durch Zink und Salzsäure; durch Erhitzen mit Wasser und Zink auf 160° (*Frankland*); ferner durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (welche energisch reducirend wirkt; besonders bei Zusatz rothen Phosphors); u. s. f.:



Auch Erhitzen mit Aluminiumchlorid unter Druck wirkt analog.

2. Aus den einwerthigen *Alkoholen*, $C_nH_{2n+1} \cdot OH$: a) indem man dieselben zunächst (z. B. durch Halogenwasserstoff) in die entsprechenden Halogenalkylverbindungen überführt, die dann nach 1. in Paraffine verwandelt werden.

¹⁾ Vgl. S. 66 ff.

Die h
alkylverbi
hitzen des

b) In
 $C_2H_5OH -$

Auch
stehen dur

3. Au
Säuren dur
amorphem
man diesel
den Chlorv

4. D
liefert das

Zi

5.
stoffen (s.

(Aethan a
Vermittel

misches a
(s. o. 2^b),

Austausch

$C_2H_4 +$
 $C_2H_4 +$

durch K
 $CH_3 \cdot CO_2$

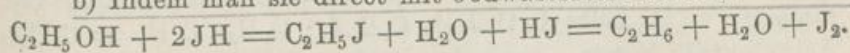
Die
Säuren zv

D.

1.
alkyl) in
hitzen m

Die höheren normalen Paraffine hat *Krafft* aus diesen Halogenalkylverbindungen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff und Erhitzen des gebildeten C_nH_{2n} mit HJ (nach 5) gewonnen (B. 16, 1714).

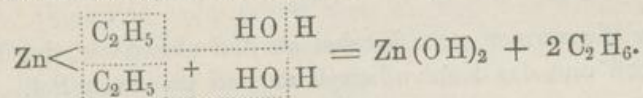
b) Indem man sie direct mit Jodwasserstoff erhitzt:



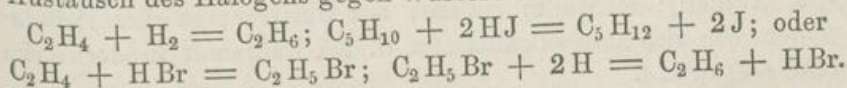
Auch aus mehrwerthigen Alkoholen, z. B. *Glycerin*, entstehen durch hohes Erhitzen mit Jodwasserstoff Paraffine.

3. Aus sauerstoffreicheren Verbindungen: *Aldehyden, Ketonen, Säuren* durch Erhitzen mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf hohe Temperatur (z. B. 280°). Oft wandelt man dieselben vorher durch Phosphorpentachlorid in die entsprechenden Chlorverbindungen um.

4. Durch Zersetzung der *Zinkalkyle* mit Wasser. So z. B. liefert das Zinkäthyl Aethan (*Frankland*):

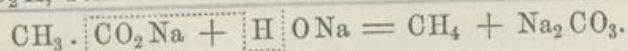


5. Aus *wasserstoffärmeren (ungesättigten) Kohlenwasserstoffen* (s. diese) durch Addition von nascirendem Wasserstoff (Aethan aus Aethylen oder Acetylen und Wasserstoff, auch durch Vermittelung von Platinschwarz oder durch Erhitzen des Gasgemisches auf 400 bis 500°). Auch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (s. o. 2^b), oder Addition von Halogen oder Halogenwasserstoff und Austausch des Halogens gegen Wasserstoff nach 1. führt zum Ziel:



C. Aus Säuren von höherem Kohlenstoffgehalt

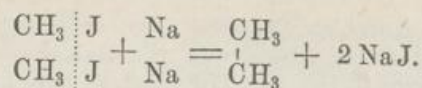
durch Kohlensäureabspaltung. So entsteht aus Essigsäure, $CH_3 \cdot CO_2H$, beim Erhitzen mit Natronkalk Methan:



Die Kohlensäureabspaltung erfolgt bei den höhermolecularen Säuren zweckmässig durch Erhitzen mit Natriumalkoholat.

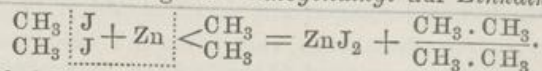
D. Durch Vereinigung zweier Radicale von geringerem Kohlenstoffgehalt:

1. Durch Einwirkung von Natrium auf *Jodalkyl* (Halogenalkyl) in ätherischer Lösung (*Wurtz*; s. S. 17), oder durch Erhitzen mit Zink in geschlossener Röhre (*Frankland*):



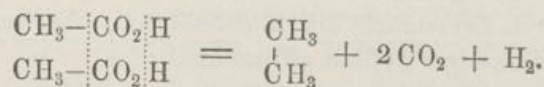
Hiernach lassen sich auch zwei verschiedene Alkyle vereinigen; z. B. giebt $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{C}_4\text{H}_9\text{J} : \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_9 = \text{C}_6\text{H}_{14}$, Aethylbutyl (*Wurtz*, „gemischte Radicale“).

2. Durch Einwirkung von *Halogenalkyl* auf *Zinkalkyl*:



Auch hiernach können ungleiche Alkyle vereinigt werden.

3. Durch *Electrolyse* von Essigsäure entsteht Aethan (*Kolbe* 1848):



Der Wasserstoff geht hierbei an den negativen, der Kohlenwasserstoff und das Kohlendioxyd an den positiven Pol.

Methan, CH_4 (*Volta* 1778). *Vorkommen.* Als Exhalation an der Erdoberfläche: zumal in der Umgebung des Kaspischen Meeres bei Baku (die „heiligen Feuer“ von Baku), auf der Halbinsel Apscheron (beim Tatarendorfe Balachana zum Heizen benutzt); in Nordamerika (z. B. befinden sich bei Pittsburg grosse Quellen fast chemisch reinen Methans, wie die Burnsquelle, s. a. Aethan); ferner in Italien; bei Glasgow; in den Exhalationen von Schlammvulcanen, z. B. bei Bulganak in der Krim (*Bunsen*) u. s. f.

Als Grubengas: in den Bergwerken, wo es die schlagenden Wetter verursacht.

Als Sumpfgas: bei der Fäulniss organischer Substanzen unter Wasser (neben CO_2 und N); speciell z. B. bei der Gährung der Cellulose durch Flussschlamm, welche Gährung durch Schizomyceten (Spaltpilze) verursacht wird.

Methan findet sich ferner z. B. in Hohlräumen von Steinsalzkrystallen (Knistersalz von Wieliczka) und in den Darmgasen des Menschen (bei Hülsenfruchtnahrung bis zu 57 Proc. CH_4).

Das durch trockene Destillation von Steinkohlen gewonnene Leuchtgas enthält ungefähr 40 Proc. Methan.

Bildungsweisen. 1. Indirect entsteht Methan aus Kohlenstoff und Wasserstoff synthetisch durch Vereinigung der-

selben im electrischen Flammenbogen zu Acetylen (s. d.), Umwandlung desselben in Aethan und des letzteren durch Glühhitze in Methan: $C_2H_2 + 4H = C_2H_6$; $C_2H_6 = CH_4 + C + H_2$ (Berthelot).

2. Aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter dem Einfluss der Electricität ($CO + 6H = CH_4 + H_2O$).

3. Beim Ueberleiten von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Kupfer ($CS_2 + 2H_2S + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S$), oder beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Phosphoniumjodid.

4. *Darstellung aus Essigsäure (Bunsen)*: Man erhitzt Natriumacetat mit Baryt, minder gut mit Natronkalk (vergl. Bildungsweise C., S. 45). Nebenher entsteht etwas Aethylen, C_2H_4 , und freier Wasserstoff (bis 8 Proc.). Auch durch einen Gährungsprocess kann Essigsäure Methan liefern (B. 21, Ref. 62).

5. Chemisch rein erhält man Methan aus Zinkmethyl und Wasser; ferner (nach Bildungsweise B. 1.) aus Jodmethyl, CH_3J , durch Reduction, z. B. mit Zink in alkoholischer Lösung bei Gegenwart präcipitirten Kupfers („Kupferzinkpaar“, Gladstone-Tribe¹⁾); auch aus Chloroform, $CHCl_3$, oder Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 , durch Rückwärtssubstitution.

Eigenschaften. Gas, specif. Gew. 0,559 ($= \frac{16}{28,87}$, S. 10),

condensirbar bei -82° unter 55 Atmosphären. Siedet bei -164° , erstarrt bei -186° . Absorptionscoefficient in kaltem Wasser etwa 0,05; in kaltem Alkohol 0,5. Brennt mit blasser, nur schwach leuchtender Flamme. Wird durch den electrischen Funken in Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegt. Beim Durchleiten durch glühende Röhren zerfällt es zum grossen Theil in seine Elemente; ferner entstehen C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , und in geringen Mengen Benzol, C_6H_6 , Naphtalin, $C_{10}H_8$, und andere Producte. Die erstgenannten Kohlenwasserstoffe verhalten sich ganz ähnlich.

Aethan, C_2H_6 . *Vorkommen*: im Rohpetroleum. Bildet z. B. den Delamater-Gasbrunnen bei Pittsburg (Nordamerika) und wird dort technisch verwendet.

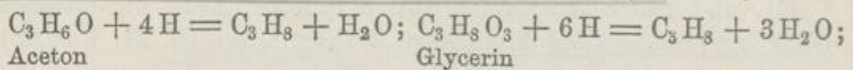
Darstellung. Durch Electrolyse der Essigsäure (Kolbe 1848); daher früher „Methyl“ genannt; ferner aus Aethyljodid, Alkohol

¹⁾ Letzteres ist ein mit (auf nassem Wege (aus Kupfersulfat) niedergeschlagenem Kupfer) bedecktes Zink besonderer Zubereitung, welches weit energischer als Zink allein wirkt (B. 17, Ref. 520).

und Zinkstaub, oder aus Zinkäthyl (*Frankland*), hiernach früher „Aethylwasserstoff“ genannt. Die früher von *Frankland* und *Kolbe* angenommene Verschiedenheit von Methyl und Aethylwasserstoff wurde 1863 von *Schorlemmer* durch Ueberführung mittelst Chlor in Chloräthyl, C_2H_5Cl , widerlegt, welches aus beiden in ganz gleicher Weise entsteht.

Eigenschaften. Gas, condensirbar bei 4° unter 46 Atmosphären Druck; löst sich in Wasser und Alkohol etwas mehr als Methan. Brennt mit wenig leuchtender Flamme.

• **Propan**, C_3H_8 , *Vorkommen*: im Rohpetroleum. *Darstellung*: aus Aceton oder Glycerin durch Jodwasserstoff (*Berthelot*):

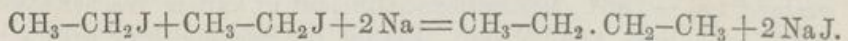


oder aus Isopropyljodid, C_3H_7J , mittelst Zink und Salzsäure.

Eigenschaften: Gas, S.-P. — 38° . Aehnlich Aethan.

Butane, C_4H_{10} . Es existiren zwei isomere Butane; das normale Butan hat das specif. Gewicht 0,60 (0°) und wird bei $+1^{\circ}$, das Isobutan bei -17° flüssig.

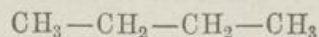
Das normale Butan, welches auch im Petroleum enthalten ist, ist aus Aethyljodid, C_2H_5J , durch Natriumamalgam oder Zink (*Frankland* 1849) darstellbar:



Das Isobutan entsteht aus Isobutyljodid, C_4H_9J (*Wurtz*), nach Bildungsweise B. 1., ferner aus tertiärem Butyljodid (s. d.) durch Einwirkung von Zink und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (*Butlerow*).

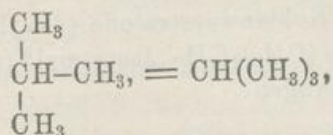
Isomerie, Nomenclatur, Constitution.

Die eben besprochene Bildungsweise des normalen Butans aus Aethyljodid und Natrium etc. zeigt, dass es aus zwei an einander gebundenen Aethylgruppen (CH_3-CH_2)— besteht („Diäthyl“) und daher die Constitution



besitzt, dass also seine Kohlenstoffatome wie die Glieder einer Kette, in unverzweigter Reihe, an einander gebunden sind.

Seine Isomerie mit dem Isobutan erklärt sich alsdann durch die Annahme, dass im Isobutan die Kohlenstoffatome nicht in einer unverzweigten Reihe, sondern „verzweigt“ an einander gebunden sind, nach der Formel:



welcher der Name Trimethylmethan (s. u.) entspricht. Der Beweis hierfür beruht z. B. auf dem Nachweis der Constitution des tertiären Butyljodides, $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$ (s. d. sowie S. 51).

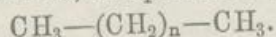
Diese zwei Butane sind die einzigen nach der Theorie möglichen Kohlenwasserstoffe C_4H_{10} .

Die Kohlenwasserstoffe mit in unverzweigter Reihe fortlaufender Kohlenstoffatomkette nennt man normale (S. 43). Sie werden im Folgenden oft abgekürzt als „N.“-Kohlenwasserstoffe bezeichnet.

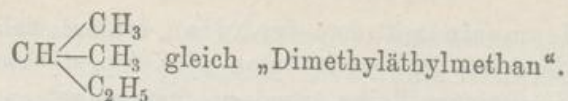
Alle auf die Butane folgenden Kohlenwasserstoffe können der Theorie nach in verschiedenen isomeren Modificationen existiren. So verlangt die Theorie die Möglichkeit der Existenz dreier Pentane, während thatsächlich drei bekannt sind. Von Kohlenwasserstoffen mit sechs Kohlenstoffatomen sind fünf Isomere möglich und fünf bekannt. Von den neun möglichen Heptanen, C_7H_{16} , sind bereits fünf als existirend nachgewiesen etc.

Die Anzahl der theoretisch möglichen Isomeren steigt bei wachsendem Kohlenstoffatomgehalt sehr schnell, so dass nach Cayley 802 isomere Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ möglich sind.

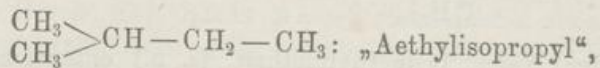
Unter diesen Isomeren kann stets nur eines normal sein, so dass darin die beiden endständigen Kohlenstoffatome mit je drei Wasserstoffatomen, alle mittelständigen mit je zwei Wasserstoffatomen verbunden sind, entsprechend der Formel:



Eine bequeme Nomenclatur der complicirteren Paraffine ergiebt sich durch Zurückführung derselben auf Methan, wobei man dasjenige Kohlenstoffatom, an welchem die Verzweigung der Kette eingetreten ist, als ursprünglich von CH_4 herührend betrachtet, und in letzterem die Wasserstoffatome ganz oder theilweise durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt denkt, z. B.:



Auch bezieht man sich häufig auf die Namen von bekannteren Resten niedrigerer Kohlenwasserstoffe (Alkyle). So nennt man z. B. die Atomgruppe $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ - „Isopropyl“ (s. Isopropylalkohol); folglich die Verbindungen:



Als „o. N.“ (S. 27) wird bei normalen Kohlenwasserstoffen der bisherige beibehalten. Bei Kohlenwasserstoffen mit verzweigter Kette ist die längste normale Kette Namen gebend, die Abzweigungen werden als Substituenten betrachtet und der Ort der Substitution, wenn nöthig, durch fortlaufende Numerirung der Atome der Kohlenstoffkette angezeigt. (Hierbei erhält Nummer 1 das Kohlenstoffatom, welches der Verzweigung bezw. der kürzeren Abzweigung am nächsten ist. Die Ziffer steht hinter dem Namen des Substituenten.) Trimethylmethan heisst demnach: Methylpropan; Dimethyläthylmethan: Methylbutan; Triäthylmethan: Aethyl-3-pentan.

Schorlemmer unterscheidet folgende vier Classen:

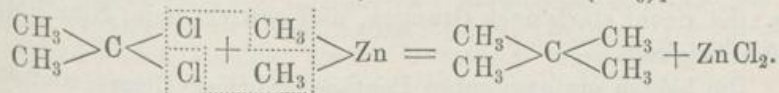
1. Normale Paraffine.
2. Isoparaffine, bei denen man eine einmalige Verzweigung im Molecül annimmt.
3. Mesoparaffine, mit mehreren solchen Verzweigungen.
4. Neoparaffine, in welchen ein Kohlenstoffatom vier andere gebunden enthält.

Die Siedepunkte der normalen Kohlenwasserstoffe liegen stets höher als die der Isomeren, und zwar wird der Siedepunkt bei zunehmender Verzweigung der Kohlenstoffatomkette, d. h. bei Anhäufung von Methylgruppen im Molecül, stets niedriger.

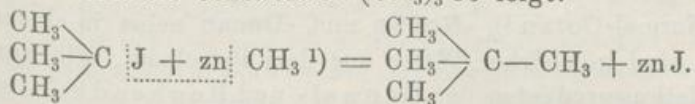
Die *Constitution* der höheren Paraffine ist meist erst mit Sicherheit zu erschliessen aus ihrem synthetischen Aufbau (Normal-Butan, -Hexan), oder aus ihrem chemischen Zusammenhange mit sauerstoffhaltigen Abkömmlingen, deren Constitution bekannt ist, zumal mit den Ketonen und Säuren (siehe Ketone).

Wird z. B. aus dem Aceton, für welches die Constitution $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ bewiesen werden wird, durch Phosphorpentachlorid der Körper $\text{CH}_3 - \text{CCl}_2 - \text{CH}_3$ (Acetonchlorid) dargestellt,

und dieser mit Zinkmethyl behandelt, so wird der entstehende Kohlenwasserstoff, ein Pentan, die Constitution $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ besitzen:



Derselbe Kohlenwasserstoff, Tetramethylmethan, entsteht nun auch aus Tertiärbutyljodid (S. 74) und Zinkmethyl (*Lwow*), woraus für ersteres die Constitution $(\text{CH}_3)_3\text{CJ}$ folgt:



Dieselbe Constitutionsformel für tertiäres Butyljodid ergibt sich auch beispielsweise aus derjenigen des tertiären Butylalkohols (s. diesen).

Da nun genanntes Tertiärbutyljodid durch nascirenden Wasserstoff in Isobutan übergeht, so ist damit auch die Constitution des letzteren als $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ nachgewiesen.

Pentane. Nach der Theorie und in Wirklichkeit existiren drei isomere Pentane (s. Tabelle):

- 1) Normales Pentan, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$;
- 2) Isopentan (Methyl.2.butan), $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ („Aethylisopropyl“, aus Isoamyljodid);
- 3) Tetramethylmethan (Dimethyl.2.propan), $\text{C}(\text{CH}_3)_4$.

Die beiden ersten sind im Petroleum enthalten.

Die wenig über 0° siedenden Petroleumdestillate werden unter den Namen Rhigolen und Cymogen als Anästhetica und zur Eisbereitung verwendet.

Isopentan entsteht aus Amyljodid nach Bildungsweise B. 1; Tetramethylmethan aus Acetonchlorid oder Tertiärbutyljodid (siehe oben).

Hexane, C_6H_{14} . Die fünf bekannten Hexane sieden etwa zwischen 69 und 46° . Das normale Hexan entsteht u. a. aus Mannit, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$; ferner aus Anilin, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, durch Einwirkung von Jodwasserstoff. Seine Constitution folgt aus seiner Bildung aus Normal-Propyljodid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$, und Natrium; analog wie beim N.-Butan vereinigen sich die zwei in Freiheit gesetzten Propylgruppen $(\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)$, unter Entstehen der unverzweigten Kette: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.

¹⁾ $\text{zn} = \frac{1}{2} \text{Zn}$.

Das normale Heptan, C_7H_{16} , Siedepunkt 98° , kommt u. a. im ätherischen Oel von *Pinus Sabiniana* (nut pine, Californien) vor. Es riecht stark nach Orangen, und bewirkt beim Einathmen Gefühllosigkeit.

Die beiden erstgenannten Pentane, Normal-Hexan und ein Isomeres, sind im Petroleum, speciell im daraus durch Destillation gewonnenen „Gasolin“, welches als Lösungs- und Extractionsmittel dient, enthalten, desgl. Normal-Heptan.

Normal-Octan ¹⁾, -Nonan und -Decan nebst je einem Isomeren sind in gleicher Weise aus dem Petroleum, wie aus den Destillationsproducten der Cannel- und Bogheadkohle (*Ca-hours, Pelouze, Warren, Schorlemmer*) abgeschieden worden.

Nominell hat man so noch eine grosse Anzahl höherer Kohlenwasserstoffe erhalten. Höchst wahrscheinlich sind die betreffenden Producte aber keine chemischen Individuen, sondern unentwirrbare Gemische von einander sehr nahe stehenden Homologen und Isomeren, wie der Vergleich mit den künstlich dargestellten Normalkohlenwasserstoffen (s. u.) zeigt.

Die normalen Kohlenwasserstoffe, $C_{11}H_{24}$ bis $C_{35}H_{72}$, welche in der Tabelle S. 41 aufgeführt sind, sind von *F. Krafft* aus den Säuren C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} der Essigsäurereihe $C_nH_{2n}O_2$ (s. d.), für welche normale Constitution (unverzweigte Kohlenstoffatomkette) nachgewiesen worden ist, und aus den Ketonen $C_nH_{2n}O$, welche die Barytsalze dieser Säuren bei der trockenen Destillation für sich oder mit essigsauerm oder heptylsaurem Kalk liefern, und denen allen zufolge ihrer Bildungsweisen gleichfalls normale Kohlenstoffkette zukommt, dargestellt worden. *Krafft* hat ferner die normalen Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{36}$ bis $C_{23}H_{48}$, ferner $C_{24}H_{50}$, $C_{26}H_{54}$ und $C_{28}H_{58}$ aus dem Braunkohlen-Paraffin durch fractionirte Destillation im Vacuum isolirt.

Dieselben sind von etwa $C_{16}H_{34}$ an (Sm.-P. $+ 18^\circ$) bei gewöhnlicher Temperatur fest. Die höheren Kohlenwasserstoffe destilliren bei gewöhnlichem Druck nicht mehr unzersetzt (s. S. 42), sondern spalten sich theilweise in niedrigere Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n} ²⁾; hingegen lassen sie sich im

¹⁾ Der Petroläther und das Ligroin des Handels bestehen hauptsächlich aus den Kohlenwasserstoffen C_6H_{14} , C_7H_{16} und C_8H_{18} .

²⁾ Eine gleichartige Spaltung („Zersplitterung“) erleiden die Kohlenwasserstoffe auch durch Aluminiumbromid plus Bromwasserstoff; z. B. C_6H_{14} giebt C_4H_8 und C_2H_5Br ; Aluminiumchlorid plus Jodwasserstoff wirken auch spaltend, erzeugen aber neben Aluminium enthaltenden Verbindungen nur Paraffine.

Vacuum noch unzerstört destilliren, wobei der Siedepunkt um 100° und mehr herabgedrückt wird (siehe Tabelle).

Das Hexacontan, $C_{60}H_{122}$, ist nach Bildungsweise D. 1, S. 45, durch Einwirkung von Natrium auf Myricyljodid (aus Myricylalkohol, s. d.) dargestellt worden. Es ist interessant wegen der ungemeinen Länge der in ihm enthaltenen Kohlenstoffatomkette, und weil seine Bildung beweist, welcher Ausdehnung die genannte synthetische Bildungsweise fähig ist.

Petroleum (Erdöl) bildet sich durch Zersetzung thierischer oder auch pflanzlicher Organismen (Lit.: B. 21, 1816; 28, 2501).

Es findet sich: in Amerika in Pennsylvanien, zwischen Pittsburg und dem Eriesee; in Canada zwischen dem Eriesee und Hudsonsee u. s. f., in Deutschland: in Hannover und Holstein, auch im Elsass; in Galizien (Boryslaw bei Drohobycz); in der Krim; im Kaukasus etc.

Das specifische Gewicht des durch Natronlauge und Schwefelsäure, sowie durch Destillation gereinigten pennsylvanischen Oeles ist 0,79 bis 0,81; der Siedepunkt etwa 200 bis 300° . Das canadische Oel hat ein höheres specifisches Gewicht und enthält widrig riechende Producte. Die industrielle Verwerthung des Petroleums datirt von 1848 an.

Hervorzuheben ist, dass nicht alle Erdöle ähnliche Zusammensetzung zeigen. Während das amerikanische Petroleum fast ausschliesslich aus Paraffinen besteht, setzen sich Erdöle anderer Herkunft, zumal die kaukasischen und galizischen, nach neueren Untersuchungen überwiegend aus anderen Kohlenwasserstoffen, „Naphthenen“ (C_nH_{2n} , siehe S. 54), zusammen (J. pr. Ch. 43, 561).

Ausserdem enthalten die rohen Erdöle schwefelhaltige Substanzen, denen sie einen üblen Geruch verdanken (vgl. B. 22, 3303), organische Säuren (B. 23, 867) u. a. S.

Destillationsproducte des amerikanischen Rohöls: Gasolin (s. oben); Benzin oder Naphta (verwendet als Lösungsmittel, als Brennmaterial, zur Erzeugung von Leuchtgas, zum Leuchtendmachen von Wassergas); Kerosen (Leuchtöl); leichtes Paraffinöl (Heizöl); Paraffinöl (Schmieröl) und wachsartige Producte; Rückstand: Koks.

Paraffin (aus Holztheer 1830, *Reichenbach*) wird durch Destillation von Braunkohle oder Torf, sowie aus dem „Paraffinöl“ (s. oben) durch Ausfrieren gewonnen. Es ist ebenfalls ein Gemisch vieler Kohlenwasserstoffe; es besteht zu etwa 40 Proc. aus den Verbindungen $C_{22}H_{46}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{26}H_{54}$ und $C_{28}H_{58}$.

Flüssiges Paraffin („Eupion“, *Reichenbach*) ist auch ein hochsiedendes Destillationsproduct der Braunkohlen, desgleichen manche Schmieröle.

Vaseline ist ein Product der Abdampfung hellen pennsylvanischen Petroleums an der Luft, von butterartiger Consistenz.

Ozokerit ist ein in Galizien (Boryslaw), am Kaspischen Meere (Tscheleken), bei Baku (hier Neftgil genannt) etc. vorkommendes natür-

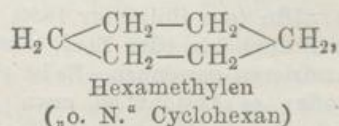
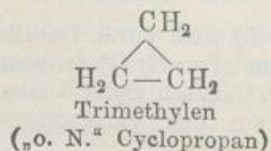
liches Paraffin von grüner, brauner oder rother Farbe, wachweich, vom Sm.-P. 60 bis 80°. Er kommt gebleicht als Ceresin in den Handel. Man hat daraus einen Kohlenwasserstoff, „Leken“, mit etwa 24 Atomen Kohlenstoff isolirt.

Asphalt, Erdpech (Indien, Trinidad, Java, Cuba), ist ein Umwandlungsproduct der höher siedenden Erdöle durch den Sauerstoff der Luft, wie denn auch Paraffin bei längerem Erhitzen an der Luft unter Braunfärbung Sauerstoff absorbirt. Es wird zu Kittten, Salben, zum Asphaltiren, in der Photolithographie etc. verwendet.

B. Olefine oder Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, C_nH_{2n} .

Es giebt zwei Arten von Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel C_nH_{2n} , deren Glieder sich von den Paraffinen durch einen Mindergehalt von je zwei Atomen Wasserstoff unterscheiden. Die eine Reihe ist die der Olefine, deren erstes Glied das Aethylen, C_2H_4 , ist; die andere die des Trimethylens, Tetramethylens, Hexamethylens etc.

Die Eigenschaften dieser zwei Reihen sind so verschiedene, dass ihnen auch eine ganz verschiedene Constitution zukommen muss. Die Olefine sind ungemein additionsfähig und gehen sehr leicht in die Paraffine resp. Derivate derselben über. Man schliesst daraus, dass sie wie letztere eine offene Kohlenstoffatomkette enthalten. Das Trimethylen, Hexamethylen etc. zeigen hingegen nicht oder in nur geringem Maasse die Fähigkeit, durch Hinzutritt von Wasserstoff, Halogen etc. in Paraffine oder Derivate derselben überzugehen, ihr Molecül ist ein sehr beständiges; es wird später gezeigt werden, dass sie keine offene, sondern eine ringförmig geschlossene Atomkette enthalten, z. B.:



in welcher die Kohlenstoffatome gleichartig gebunden sind, so dass kein Anfangs- oder Endglied der Kette vorhanden ist.

Diese letzteren Kohlenwasserstoffe sind mit den Benzolderivaten mehr oder minder verwandt und werden theils bei diesen, theils als Uebergang zu ihnen (Abschnitt XV) besprochen werden. Zu ihnen gehören auch die a. v. S. erwähnten Naphtene.

Uebersicht über die Olefine.

		Sm.-P.	S.-P.			Sm.-P.	S.-P.
Aethylen	C_2H_4	-160°	-103°	Dodecylen	$C_{12}H_{24}$	-31°	{96° ¹⁾
Propylen	C_3H_6		Gas	Tridecylen	$C_{13}H_{26}$		233°
			- 5°	Tetradecylen	$C_{14}H_{28}$	-12°	{127°
Butylene (3)	C_4H_8		+ 1°	Pentadecylen	$C_{15}H_{30}$		247°
			- 6°	Hexadecylen	$C_{16}H_{32}$	+ 4°	{274°
Amylene (5)	C_5H_{10}		+ 35°	(Ceten) . .			{155° ¹⁾
Hexylene	C_6H_{12}		68°	Octadecylen	$C_{18}H_{36}$	+18°	{179°
Heptylen	C_7H_{14}		98°	Eicosylen	$C_{20}H_{40}$		
Octylen	C_8H_{16}		124°	Ceroten . .	$C_{27}H_{54}$	+58°	
Nonylen	C_9H_{18}		153°	Melen . . .	$C_{30}H_{60}$	+62°	
Decylen	$C_{10}H_{20}$		172°				
Undecylen	$C_{11}H_{22}$		195°				

Ein *Methylen* ($CH_2=$) existirt nicht.

Die Glieder dieser Reihe von Kohlenwasserstoffen, auch Alkylene genannt, sind in ihren physicalischen Eigenschaften den Methanhomologen sehr ähnlich. Die Verbindungen C_2H_4 bis C_4H_8 sind Gase, C_5H_{10} ist leicht flüssig; die höheren Glieder sind Flüssigkeiten von steigendem Siedepunkte und abnehmender Beweglichkeit. Die höchsten Glieder der Reihe sind fest und paraffinähnlich. Die Siedepunkte gleich hoher Kohlenwasserstoffe vergleichbarer Constitution liegen in den beiden Reihen sehr nahe bei einander; die Schmelzpunkte der Olefine sind etwas niedriger, z. B. $C_{16}H_{34}$, Schmelzpunkt 21°, Siedepunkt {157°, und $C_{16}H_{32}$, Schmelzpunkt +4°, Siedepunkt {155°¹⁾.

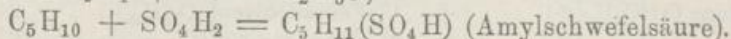
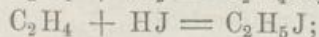
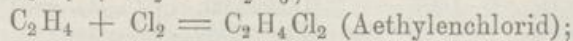
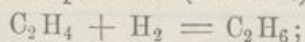
In Alkohol und Aether sind die meisten Olefine leicht löslich, in Wasser unlöslich (nur die niederen Glieder lösen sich ein wenig). Die specifischen Gewichte (beim Schmelzpunkt gemessen) steigen von etwa 0,63 an aufwärts, um sich bei zunehmendem Kohlenstoffgehalt einer bestimmten Grenze, ca. 0,79, zu nähern.

In chemischer Beziehung unterscheiden sich die Olefine von den Paraffinen wesentlich:

a) Durch *Additionsreactionen*. Sie vereinigen sich leicht mit nascirendem Wasserstoff, mit Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Chlor, Brom, Jod, rauchender Schwefelsäure, unter-

¹⁾ Vgl. die Anmerkungen auf S. 41.

chloriger Säure, Untersalpetersäure etc. (daher „ungesättigte Kohlenwasserstoffe“ genannt), und zwar mit im Ganzen 2 Atomen oder 2 einwerthigen Gruppen. Dabei entstehen Methane oder Substitutionsproducte (Derivate) derselben:



Die Verbindung mit Wasserstoff wird zuweilen durch Platinschwarz bei gewöhnlicher Temperatur, z. B. bei Aethylen, oder durch Erhitzen zur Rothgluth, sonst durch Erhitzen der Olefine resp. ihrer Dichlor- etc. Additionsproducte mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor bewirkt (vergl. Bildungsweise B. 1. und B. 5. der gesättigten Kohlenwasserstoffe).

Das durch Addition von Chlor entstehende Aethylenchlorid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, ist auch Oel der holländischen Chemiker genannt worden, daher die Bezeichnung „Olefine“ für die ganze Classe der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (*Guthrie*). Chlor addirt sich leichter wie Jod, umgekehrt Chlorwasserstoff schwerer wie Jodwasserstoff; Brom und Bromwasserstoff stehen in der Mitte.

Bei Verwendung von Halogenwasserstoff tritt das Halogen an dasjenige Kohlenstoffatom, welches am wenigsten Wasserstoff gebunden hält; vergl. „Substitutionsproducte“.

Einzelne Olefine vereinigen sich auch mit Wasser unter dem Einflusse verdünnter Säuren langsam zu Alkoholen, z. B. Isobutylen.

Mit rauchender Schwefelsäure vereinigt sich Aethylen schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit englischer erst bei 160 bis 170°, unter Bildung von *Aethylschwefelsäure*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ (s. d.)

Mit Stickstofftetroxyd, N_2O_4 , entsteht aus Amylen das *Amylen-nitrosat* (Ann. 248, 161); auch Stickstofftrioxyd und Nitrosylchlorid lassen sich an Olefine anlagern (s. Tetramethyläthylen, u. B. 27, 442).

b) Durch ihre Fähigkeit, sich zu polymerisiren, zumal durch Schwefelsäure oder Chlorzink.

So entstehen aus Amylen, C_5H_{10} , die Polymeren, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{30}$ und $\text{C}_{20}\text{H}_{40}$. Aus tertiärem Butylalkohol entsteht analog beim Erwärmen mit Schwefelsäure bestimmter Concentration das Diisobutylen.

Die Polymerisation vollzieht sich unter Verkettung der bezüglichlichen Atomgruppen durch neue Kohlenstoffbindung (s. A. 189, 44).

c) *Durch ihr Verhalten bei der Oxydation.* Sie sind leicht oxydirbar (durch Kaliumpermanganat oder Chromsäure, nicht durch kalte Salpetersäure).

Hierbei werden entweder, durch Sprengung der Kohlenstoffbindung (und zwar der „doppelten“ Bindung, s. S. 58, und A. 197, 243), Oxydations-Bruchstücke (Säuren) von geringem Kohlenstoffgehalte gebildet, oder es tritt, bei vorsichtiger Verwendung von Permanganat, keine Abspaltung von Kohlenstoffatomen ein, sondern es werden zwei Hydroxylgruppen eingefügt unter Entstehen eines zweiwerthigen Alkohols (Glycols, s. d., u. B. 21, 1230).

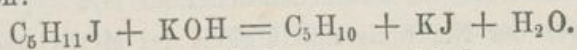
Die Bildung des „o. N.“ (S. 27) der Olefine erfolgt durch Ersatz der Endsilbe „an“, der Paraffine durch „en“. Die Stellung der doppelten Bindung wird durch die Nummer des Kohlenstoffatoms bezeichnet, von welchem sie ausgeht. Bei verzweigter Kette ist die Numerirung gleich derjenigen der entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe, bei normaler Kette beginnt sie an jenem Endkohlenstoffatom, welches der doppelten Bindung am nächsten steht.

Bildungsweisen. a) Olefine entstehen neben Paraffinen bei der trockenen Destillation mancher Substanzen, wie Holz, Braunkohle, Steinkohle; auch bei der Destillation des Paraffins, vergl. S. 44 und 52; daher enthält das Leuchtgas die Olefine C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 etc.

b) Aus den Alkoholen $C_nH_{2n+1}\cdot OH$ durch Abspaltung von Wasser beim Erhitzen mit Schwefelsäure, Phosphorperoxyd, Chlorzink etc. Zwischenproduct bei Anwendung von Schwefelsäure ist Alkylschwefelsäure, z. B. Aethylschwefelsäure, $C_2H_5(SO_4H)$, welche bei höherem Erhitzen in Alkylen und Schwefelsäure zerfällt. — Diese Methode ist besonders für die niederen Homologen anwendbar. Manche Alkohole spalten sich schon bei stärkerem Erhitzen für sich in Olefine und Wasser; z. B. secundärer Butylalkohol bei 240° .

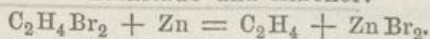
Aus den Palmitinsäureestern der höheren Alkohole entstehen durch Destillation bei etwas vermindertem Drucke die entsprechenden Olefine neben Palmitinsäure (bequeme Darstellungsweise der höheren Olefine).

c) Aus den Halogenverbindungen $C_nH_{2n+1}X$ durch Erhitzen mit alkoholischem Kali, oder Ueberleiten über glühenden Kalk, über heisses Bleioxyd etc.; zuweilen durch blosse Destillation:

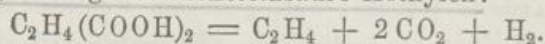


Am geeignetsten hierzu sind die Bromverbindungen.

d) Zuweilen aus Halogenverbindungen $C_nH_{2n}X_2$ durch Wegnahme des Halogens, z. B. Aethylen aus Aethylenbromid, $C_2H_4Br_2$, mittelst metallischen Zinks oder Zinkstaub und Alkohol:

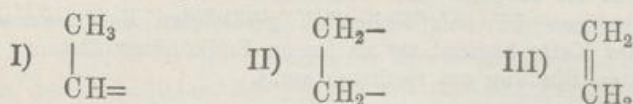


e) Aus *zweibasischen Säuren* der Bernsteinsäurereihe durch Electrolyse; z. B. giebt Bernsteinsäure Aethylen:



Einige weitere Bildungsweisen sind denjenigen D. 1. und 2. der Paraffine entsprechend.

Constitution der Olefine. Für das bei Austritt von 2 Atomen Wasserstoff aus Aethan entstehende Aethylen sind folgende Formeln zu berücksichtigen:



Nach Formel I) und II) hätte man im Aethylenmolecül zwei freie Kohlenstoffaffinitäten anzunehmen. Die Formel III) ergiebt sich unter der Annahme, dass die an jedem der beiden Kohlenstoffatome durch Austritt von Wasserstoff frei werdende Affinität zur nochmaligen Bindung dieser Atome an einander, d. i. zur Herstellung einer „doppelten Bindung“, verwendet wird.

Bei der Wiederanlagerung von 2 Atomen Wasserstoff oder Halogen würden diese nach I) und II) mittelst der zwei freien Affinitäten des Kohlenstoffs gebunden, nach III) wird die doppelte Bindung wieder in eine einfache verwandelt, so dass an jedem Kohlenstoffatom eine Affinität frei wird, welche zur Bindung der zwei hinzutretenden Atome verwendet wird.

Nun hat das durch Addition von Brom an Aethylen entstehende Aethylenbromid aus bei diesem zu erörternden Gründen die Constitution CH_2Br-CH_2Br , und desgleichen die durch Addition von $ClOH$ (d. i. Cl und OH) entstehende Verbindung, Glycolchlorhydrin (s. dieses), die Constitution $CH_2Cl-CH_2.OH$. Folglich ist Formel I) ausgeschlossen, nach welcher diese Substanzen die Formeln CH_3-CHBr_2 und $CH_3-CHCl(OH)$ erhalten müssten.

Die Formel III) ist wahrscheinlicher als II):

a) wegen der Nichtexistenzfähigkeit des Methylens, $CH_2=$, statt dessen bei Versuchen, es darzustellen, stets C_2H_4 entsteht

(s. unten), so dass wahrscheinlich freie Affinitäten in Kohlenwasserstoffen nicht existiren können;

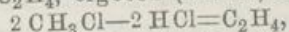
b) weil man sonst die Existenz zweier isomerer Aethylene (II und I) erwarten müsste, während die auf Darstellung eines Isomeren des Aethylens gerichteten Versuche (s. unten) stets resultatlos geblieben sind (*Tollens, L. Meyer*); weil ferner auch von den nächst höheren Homologen, Propylen und Butylen, weit mehr Isomere existiren müssten als darstellbar sind;

c) weil die freien Affinitäten, welche man nach II) anzunehmen hätte, sich in Kohlenwasserstoffen nie einzeln finden, was dann doch ebenso wohl möglich sein müsste, sondern stets nur paarweise, und zwar nur an je zwei benachbarten Kohlenstoffatomen (wie sich aus der Constitution der bei der Anlagerung von z. B. Brom sich bildenden Verbindungen ergibt).

Es ist daher anzunehmen, dass im Aethylen und seinen Homologen, der Formel III) entsprechend, eine doppelte Kohlenstoffbindung vorhanden ist.

Unter dieser *doppelten* Bindung hat man indess nicht etwa eine dichtere oder festere zu verstehen. Vielmehr sind nach S. 57 die Olefine der Oxydation leichter als die Paraffine zugänglich und werden dabei leicht an der Stelle der doppelten Bindung gespalten. Auch andere (zumal physicalische) Verhältnisse deuten darauf hin, dass die doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen gerade umgekehrt eine *lockere* als die einfache Bindung ist. Vergl. z. B. *Brühl, Ann. 211, 162.*

1. Ein Methylen (Methen), CH_2 , existirt, wie bereits oben erwähnt, nicht; vielfache Versuche, es darzustellen, z. B. durch Entziehung von Wasserstoff und Chlor aus CH_3Cl , Chlormethyl, haben statt seiner Aethylen, C_2H_4 , ergeben (*Perrot, Butlerow*):



indem die zwei entstehenden CH_2 -Reste sich vereinigen, in gleicher Weise, wie zwei Methylgruppen nach S. 45 zu Aethan, C_2H_6 , zusammentreten.

2. Aethylen (Aethen), *Elayl, ölbildendes Gas*, C_2H_4 , = $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Es wurde 1795 von vier holländischen Chemikern entdeckt. Seine Formel wurde von *Dalton* festgestellt.

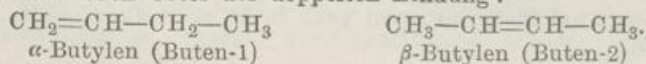
Bildungsweisen: siehe oben. Das Leuchtgas enthält meist 4 bis 5 Proc. Aethylen. *Darstellung* z. B. durch Erhitzen von Alkohol mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure, unter

Zufügung von Sand. Nebenher entsteht etwas schweflige Säure u. a. S. Kleine Mengen sind bequem aus Aethylenbromid und Zink darstellbar. Es entsteht ferner aus Aethylidenchlorid durch Erhitzen mit Natrium, statt seines oben angedeuteten hypothetischen Isomeren.

Eigenschaften. Bei 0° unter 44 Atmosphären flüssig. Siedepunkt — 103°, Sm.-P. — 160°. In Wasser und Alkohol sehr wenig löslich. Brennt mit leuchtender Flamme; bildet mit Sauerstoff ein explosives Gemenge. Mit Chlor (2 Vol.) rasch gemischt und entzündet, brennt es mit dunkelrother Flamme, unter Salzsäurebildung und starker Russabscheidung. In starker Glühhitze verwandelt es sich unter Kohlenstoffabscheidung in Methan, CH₄, Aethan, C₂H₆, Acetylen, C₂H₂, etc. Mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwamm bildet es Aethan, C₂H₆.

3. Propylen (Propen), CH₂=CH—CH₃. Nur ein zu den Olefinen gehöriges Propylen ist bekannt, desgleichen nach der Theorie nur eins möglich: ein methylirtes Aethylen (s. S. 54). Bei Annahme von zwei freien Affinitäten statt einer doppelten Bindung sollte man die Existenz von vier isomeren Propylenen erwarten. — Darstellbar aus Isopropyljodid und Kalilauge, oder aus Glycerin durch Erhitzen mit Zinkstaub. Es ist noch bei — 40° gasförmig. Isomer ist das Trimethylen (s. Abschn. XV).

4. Von Butylenen, C₄H₈, sind drei bekannt und drei nach der Theorie möglich (s. unten). Alle drei sind gasförmig; ihre Siedepunkte liegen zwischen — 6 und + 3°. Das Butylen und Pseudobutylen leiten sich vom normalen Butan, das Isobutylen vom Isobutan ab, indem sie sich mit zwei Atomen Wasserstoff zu diesen Kohlenwasserstoffen vereinigen lassen. Das erste (α -Butylen) wird aus Normal-, das zweite (β -Butylen) aus secundärem, und das dritte (γ -Butylen) aus tertiärem Butyljodid (s. dieses) durch Kalilauge, auch aus Isobutylalkohol und Schwefelsäure gewonnen. Die Isomerie der beiden vom N-Butan sich ableitenden Butylene erklärt sich durch die Annahme eines verschiedenen Ortes der doppelten Bindung:



Das Isobutylen erhält die Formel (CH₃)₂C=CH₂ (Methylpropen). Hiermit steht das verschiedene Verhalten der Isomeren bei der Oxydation in Einklang, welche stets an der Stelle der doppelten Bindung erfolgt.

Isomer ist das Tetramethylen (Cyclobutan), s. Abschnitt XV.

5. Von Amylenen, C₅H₁₀, existirt bereits eine grössere Anzahl von Isomeren, darunter das Amylen, welches aus dem gewöhnlichen Amyl-

alkohol durch Erhitzen mit Chlorzink neben einem Isomeren, dem Isoamylen, entsteht. S.-P. 38°; wird in reiner Form „Pental“ genannt. Constitution: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$, = Trimethyläthylen.

Isomer ist das Pentamethylen (Cyclopentan), s. Abschnitt XV.

6. Tetramethyläthylen, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}:(\text{CH}_3)_2$, S.-P. 73°, ist auf complicirterem Wege aus Pinakon dargestellt worden; es addirt Nitrosylchlorid unter Bildung von Tetramethyläthylennitroschlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Cl})-\text{C}(\text{NO}):(\text{CH}_3)_2$, blauen Krystallen, Sm.-P. 121° (B. 27, 454).

7. Diisobutylen, C_8H_{16} . Bildung s. o. Siedepunkt 102°.

8. Die höhermolecularen Olefine mit 12, 14, 16, 18 Kohlenstoffatomen normaler Constitution sind von *Krafft* nach Bildungsweise b) dargestellt worden.

Ceroten und Melen (Schmelzpunkt 62°) sind durch Destillation aus dem chinesischen Wachse resp. Bienenwachse gewonnen worden. In Alkohol wenig lösliche, paraffinähnliche Massen.

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

Uebersicht.

		S.-P.			Sm.-P.	S.-P.
C_2H_2	Acetylen . . .	Gas	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}$	Dodecyliden, norm.	-9°	{105° ² }
C_3H_4	Allylen . . .	"	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}$	Tetradecyliden "	+6°	{134°}
	Allen . . .	"				
C_4H_6	Crotonylen etc. (Butine) . . .	18° ¹⁾	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}$	Hexadecyliden (Cetin) "	20°	{160°}
	Valerylen etc. (Pentine) . . .	51°				
C_6H_{10}	Diallyl (Hexine)	59°	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}$	Octadecyliden "	30°	{184°}
		80°				
C_7H_{12}	Heptine . . . etc.	108°	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}$	Eicosyliden "	flüssig	314°

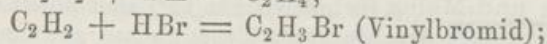
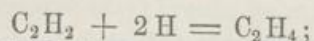
Eigenschaften. Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe unterscheiden sich von denen der vorhergehenden wiederum durch einen Mindergehalt von je zwei Wasserstoffatomen. Sie sind ihnen wie den Methankohlenwasserstoffen in physicalischer Beziehung wieder sehr ähnlich. Also sind die niedrigsten bis C_4H_6 gasförmig, die folgenden flüssig, die höchsten fest. Auch in den Schmelz- und Siedepunkten sind bei gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen keine beträchtlichen Abweichungen. Die specifischen Gewichte der normalen Kohlenwasserstoffe, C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} , dieser Reihe, beim Schmelzpunkt gemessen, nähern sich wieder mit

¹⁾ Von C_4 an S.-P. der normalen Verbindungen. — ²⁾ S.-P. unter 15 mm Druck.

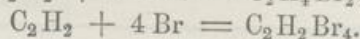
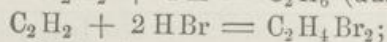
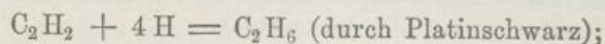
wachsendem Kohlenstoffgehalte einem Grenzwerte (0,80) und sind durchgängig etwas höher als in der vorigen Reihe.

Verhalten. In chemischer Beziehung stehen die Acetylene den Olefinen näher als den Paraffinen, insofern als sie wie erstere ungesättigt und daher additionsfähig sind.

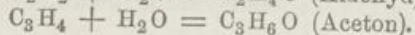
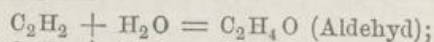
1. Sie vereinigen sich bei der Addition entweder mit zwei Atomen Wasserstoff oder Halogen, resp. einem Molecül Halogenwasserstoff zu Olefinen resp. deren Substitutionsproducten, z. B.:



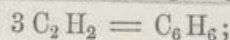
oder mit vier Atomen Wasserstoff oder Halogen, oder zwei Molecülen Halogenwasserstoff zu Paraffinen bzw. Substitutionsproducten derselben:



Wie manche Olefine vereinigen sich verschiedene Glieder dieser Reihe unter dem Einflusse verdünnter Säuren mit Wasser, z. B. giebt Allylen, C_3H_4 : Aceton, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; Acetylen: Crotonaldehyd, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ (intermediär wohl Acetaldehyd, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$). Wie bei den Olefinen werden als Zwischenproducte Aetherschwefelsäuren (s. d.) anzunehmen sein. Auch Quecksilberchlorid und andere Quecksilbersalze bewirken solche Hydratisirung:



2. Auch die Polymerisationsfähigkeit ist einigen Acetylenkohlenwasserstoffen eigenthümlich. So verwandelt sich Acetylen beim Durchleiten durch eine bis zum Weichwerden erhitzte Glasröhre in Benzol (wichtige Synthese des letzteren):



nebenher entstehen auch C_8H_8 , C_{10}H_8 u. a. S. Analog giebt das Allylen, C_3H_4 , durch Behandeln mit Schwefelsäure und wenig Wasser Mesitylen, C_9H_{12} (s. Benzolderivate).

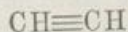
3. Als eigenthümliche Reaction tritt für das Acetylen und einen Theil seiner Homologen die Fähigkeit hinzu, mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung oder alkoholischer Silbernitratlösung bei gewöhnlicher Temperatur (rothbraune

resp. gelbweissliche) Niederschläge zu liefern, z. B. C_2Cu_2 ; C_2Ag_2 ; C_3H_3Ag ; $C_2HAg.NO_3Ag$, welche explosiv sind und durch Säuren unter Rückbildung der Kohlenwasserstoffe zersetzt werden.

Auch metallisches Kalium oder Natrium kann an Stelle des Wasserstoffs eintreten; so liefert Acetylen beim Erhitzen mit Natrium die Verbindungen C_2HNa und C_2Na_2 , die durch Wasser oder Säuren wieder unter Abscheidung von Acetylen zersetzt werden.

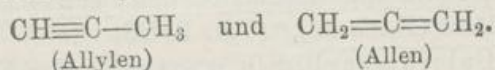
Jedoch geben nicht alle Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} solche Metallverbindungen, sondern nur die eigentlichen Homologen des Acetylens (welche dreifache Bindung enthalten, s. unten).

Constitution. Für das Acetylen, C_2H_2 , nimmt man auf Grund der bei Aethylen entwickelten Gesichtspunkte die Constitutionsformel:



an, nach welcher die beiden Kohlenstoffatome durch dreifache Bindung zusammenhängen.

Für eine Verbindung C_3H_4 mit offener Kohlenstoffkette sind alsdann die beiden folgenden Constitutionsformeln denkbar:



Nun existiren thatsächlich zwei Kohlenwasserstoffe C_3H_4 . Nur einer von ihnen, das Allylen, giebt Metallverbindungen. Man hat daher dieses als das eigentliche Homologe des Acetylens zu betrachten und in ihm, der ersteren der obigen Formeln entsprechend, dreifache Kohlenstoffbindung anzunehmen, hingegen dem Allen die zweite der obigen Formeln (mit zwei doppelten Bindungen) zuzuschreiben. Die Constitution der durch Brom entstehenden Tetrabrompropane entspricht dieser Auffassung.

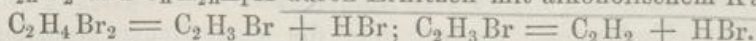
Hiernach ist die Fähigkeit, Metallverbindungen zu erzeugen, durch das Vorhandensein der Gruppe $-C\equiv CH$ bedingt, und fällt fort, wenn die Gruppe $-C\equiv C-$ beiderseits an Kohlenstoff gebunden ist.

Bei den höheren Homologen können Isomerien sowohl durch einen verschiedenen Ort der dreifachen Kohlenstoffbindung im Molecül, als auch durch Anwesenheit zweier doppelten Bindungen und verschiedenen Ort derselben bedingt sein. Zur Feststellung der Constitution einer Verbindung dienen die event. Bildung von Metallverbindungen und das Verhalten bei der Oxydation (s. S. 57, u. Oxyd. d. Butylene).

Der „o. N.“ (S. 27) der eigentlichen Acetylenhomologen mit dreifacher Kohlenstoffbindung endigt auf „in“; derjenige der Kohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen auf „dien“ (sprich: di-ën).

Bildungsweisen. 1. Bei der trockenen Destillation von *Holz*, Braunkohle, Steinkohle etc. neben den bereits früher beschriebenen Kohlenwasserstoffen; z. B. enthält das Leuchtgas Acetylen, Allylen und Crotonylen.

2. Aus den *Halogen-* (am besten Brom-) *verbindungen* $C_nH_{2n}X_2$ und $C_nH_{2n-1}X$ durch Erhitzen mit alkoholischem Kali:



Ferner aus den ungesättigten Alkoholen, $C_nH_{2n}O$, durch Abspaltung von Wasser.

3. Aus den Säuren der Fumarsäurereihe durch Electrolyse (*Kekulé*).

4. Gewisse Acetylenkohlenwasserstoffe $R-C\equiv C-CH_3$ gehen beim Erhitzen mit Natrium in die Natriumverbindungen ihrer Isomeren $R-CH_2-C\equiv CH$ über; Erhitzen der letzteren mit alkoholischem Kali wirkt in umgekehrter Richtung. (*Faworsky*, B. 20, R. 781; 25, R. 81; ferner B. 25, 2244.)

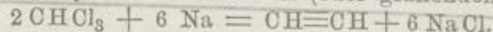
Das Acetylen speciell entsteht ferner:

5. Aus seinen *Elementen*, wenn man zwischen Kohlenspitzen in einer Atmosphäre von Wasserstoff den electricen Lichtbogen überströmen lässt (*Berthelot*). (Vgl. B. 23, 1638.)

6. Aus Calciumcarbid (s. u.), C_2Ca , oder Kohlenstoffkalium, C_2K_2 , durch Zersetzung mit Wasser.

7. Bei der *unvollständigen Verbrennung* vieler Kohlenstoffverbindungen (z. B. im zurückgeschlagenen *Bunsen-Brenner*).

8. Aus *Chloroform* und Natrium (oder glühendem Kupfer):



9. Aus *Aethan*, Aethylen, Methan, in der Glühhitze oder durch Einwirkung des Inductionsfunken (s. S. 47 und 60).

10. Aus Acetylendicarbonsäure (s. d. u. A. 272, 127).

Acetylen (Aethin), C_2H_2 . Wurde zuerst von *Davy* 1839 unrein (aus C_2Ca), 1859 von *Berthelot* rein dargestellt. Im Leuchtgas vorhanden (0,06 Proc.). Darstellung aus Calciumcarbid und Wasser. Gas; bei 0° unter 26 Atmosphären Druck flüssig. Brennt mit stark leuchtender und russender Flamme. Riecht eigenthümlich unangenehm. Löst sich im gleichen Volum Wasser, in $\frac{1}{6}$ Vol. Alkohol. Ist giftig. Zerfällt durch explodirendes Knallquecksilber (unter Detonation) und durch den electricen Funken in seine Elemente.

Vereinigt sich mit Wasserstoff beim Erhitzen unter dem Einflusse von Platinmohr zu Aethan, oder durch Behandeln seiner Kupferverbindung mit Zink und Ammoniak zu Aethylen. Ein Gemenge von Acetylen mit Sauerstoff explodirt heftig beim Entzünden. Chromsäure oxydirt Acetylen zu Essigsäure, Kaliumpermanganat zu Oxalsäure. Mit Stickstoff bildet es unter dem Einflusse des Inductionsfunken Cyanwasserstoff (s. d.); mit Chlor gemischt verpufft es, doch sind additionelle Verbindungen (z. B. $C_2H_2Cl_2$) darstellbar. Durch die dunkelrothe Kupferverbindung C_2Cu_2 ist noch $\frac{1}{200}$ mg nachweisbar. Dieselbe explodirt durch Schlag und beim Erhitzen auf wenig über 100° .

Calciumcarbid, CaC_2 (Wöhler, 1862), entsteht aus Kalk und Kohle in der Glühhitze, speciell im „electrischen Ofen“ (Moissan; Willson; 1894, vgl. B. 27, R. 238) und wird so technisch dargestellt. Graue krystallinische Masse; setzt sich mit Wasser lebhaft um zu Acetylen und Calciumhydroxyd.

Allylen (Propin), C_3H_4 , $= CH_3-C\equiv CH$, darstellbar aus Propylenbromid, $CH_3-CHBr-CH_2Br$. Dem Acetylen sehr ähnlich.

Allen (Propadien), C_3H_4 , $= CH_2=C=CH_2$, z. B. darstellbar durch Electrolyse von Itaconsäure. Gas. Giebt keine Metallverbindungen.

Crotonylen, C_4H_6 , ist im Leuchtgas enthalten und aus Erythrit durch Jodwasserstoff darstellbar. Isomer oder identisch damit ist das

Pyrrolylen (Butadien 1.3), C_4H_6 , $= CH_2=CH-CH=CH_2$, ein aus Pyrrolidin darstellbarer Kohlenwasserstoff (s. d. u. B. 18, 2077).

Piperylen (Pentadien 1.4), C_5H_8 , $= CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$, ist aus Piperidin erhalten worden (B. 16, 2059).

Isopren, *Heptamerpen*, C_5H_8 , wohl $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$, Siedepunkt 37° , ist nahe verwandt mit den Terpenen, aus welchen es pyrogen entsteht und in welche es durch Polymerisirung übergeht.

Diallyl, C_6H_{10} , $= CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$. Aus Allyljodid und metallischem Natrium. Siedepunkt 59° . Geruch durchdringend ätherisch und rettigartig. Giebt keine Metallverbindungen.

Conylen, C_8H_{14} (wohl Isopropylpiperylen), Siedepunkt 125° , entsteht aus Coniin (B. 14, 710).

Die hochmolecularen Kohlenwasserstoffe dieser Reihe mit 12, 14, 16, 18 Atomen Kohlenstoff sind von Kraft aus den entsprechenden Olefinen nach Bildungsweise 2. dargestellt worden.

Isomer mit diesen Kohlenwasserstoffen sind gewisse Hydroderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe, z. B. Tetrahydroxylol, C_8H_{14} ; Dekahydronaphtalin, $C_{10}H_{18}$ (s. aromatische Verbindungen).

D. Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-4} und C_nH_{2n-6} .

Noch wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe sind z. B.:

1. **Diacetylen** (Butadiin), C_4H_2 , $= CH\equiv C-C\equiv CH$. Wird, zunächst als Kupferverbindung, aus dem Ammonsalze der Diacetylen-

dicarbonsäure durch Erwärmen mit ammoniakalischer Kupferlösung erhalten. Eigenthümlich riechendes Gas, welches eine gelbe, schon feucht beim Reiben explodirende Silberverbindung liefert (*Baeyer*, B. 18, 2269).

2. Dipropargyl, C_6H_6 , $= CH\equiv C-CH_2-CH_2-C\equiv CH$ (Hexadiin 1.5), wird dargestellt aus Diallyl, C_6H_{10} , durch Addition von Brom (Br_4) und Abspaltung von 4 Mol. Bromwasserstoff. Siedepunkt 85° . Giebt Kupfer- und Silberverbindungen; addirt acht Atome Brom etc. Verdient besonderes Interesse wegen seiner Isomerie mit Benzol.

3. Kohlenwasserstoff, C_6H_6 , gleich $CH_3-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$ (Hexadiin 2.4), ist gleichfalls isomer mit Benzol (B. 20, Ref. 564).

II. Halogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe.

(Siehe Tabelle a. f. S.)

A. Halogenderivate der Grenzkohlenwasserstoffe.

Allgemeine Eigenschaften. Nur wenige Verbindungen dieser Classe, wie CH_3Cl , C_2H_5Cl , CH_3Br , sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, die meisten anderen sind flüssig, diejenigen mit sehr hoher Kohlenstoffatomzahl im Molecül sind fest. Auch solche, welche eine grössere Anzahl von Halogenatomen enthalten, z. B. CJ_4 , C_2Cl_6 , sind fest, und unter diesen am ersten die Jodverbindungen, welche unter analogen Verhältnissen auch beträchtlich höheren Siedepunkt als die Brom- (und diese wieder einen höheren als die analogen Chlor-)verbindungen besitzen; z. B. C_2H_5J , Siedepunkt 72° ; C_2H_5Br , Siedepunkt 39° ; C_2H_5Cl , Siedepunkt 12° . Unter vergleichbaren Bedingungen liegt, für je ein Halogenatom, der Siedepunkt der Jodide etwa 50° (40 bis 60°), der der Bromide etwa 22° (20 bis 24°) höher als jener der Chloride.

Die Anfangsglieder haben in flüssiger Form theilweise zunächst ein höheres specifisches Gewicht als Wasser, z. B. CH_3J , spec. Gew. 2,2; C_2H_5Br , spec. Gew. 1,47. Mit zunehmender Kohlenstoffatomzahl werden die Substanzen indessen mehr paraffinähnlich (indem der Einfluss des Halogens zurücktritt) und demgemäss leichter als Wasser.

Die Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe sind in Wasser (fast oder ganz) unlöslich, in Alkohol und Aether leicht