

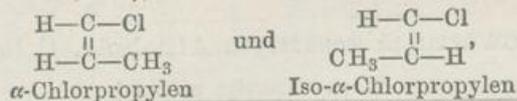
wasserstoff zu addiren, und existiren in geometrisch isomeren Modificationen. — Zu erwählen sind:

Bromäthylen (-äthen), *Vinylbromid*, C_2H_3Br , = $CH_2=CHBr$.

Allylchlorid, -bromid, -jodid (Halogen.3.Propen.1), $CH_2=CH-CH_2X$.

Diese Verbindungen sind von Wichtigkeit wegen ihrer Beziehung zu den in der Natur sich findenden Allylverbindungen, nämlich Senföl und Knoblauchöl. Das Jodid wird aus Glycerin, Jod und Phosphor (s. o.) dargestellt, und daraus mittelst Quecksilberchlorid das Chlorid.

Innen isomer sind die Propylenverbindungen, z. B. α -Chlorpropylen (Chlor.1.Propen.1), $CHCl=CH-CH_3$, welches aus Crotonsäurebichlorid nach Bildungsweise 3) entsteht. Hierbei bilden sich die beiden von der Theorie vorausgesehenen stereochemischen Isomeren (*Wislicenus*, A. 248, 281), nämlich:



welche sich durch ihre verschiedene Reactionsfähigkeit und auch etwas durch ihren Siedepunkt unterscheiden.

Ein Aehnliches gilt für homologe Verbindungen.

Perchloräthylen, C_2Cl_4 , ist eine farblose Flüssigkeit; S.-P. 121° ;

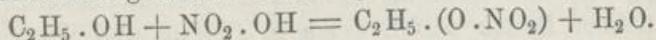
Chloracetylen (Chloräthin), C_2HCl , ein selbstentzündliches Gas.

Bromacetylen, C_2HBr , ein an der Luft entzündliches Gas, verbrennt mit purpurfarbener, stark russender Flamme.

Halogenverbindungen, welche mehrere verschiedene Halogene enthalten, sind gleichfalls bekannt.

III. Einwerthige Alkohole.

Als Alkohole bezeichnet man sauerstoffhaltige Verbindungen neutraler Reaction, welche mit Säuren ähnlich wie Basen unter Wasseraustritt zu Verbindungen zusammentreten können, welche letzteren den Salzen analog zusammengesetzt sind und „Ester“ oder „zusammengesetzte Aether“ genannt werden; z. B.:



Alkohole sind ferner durch Oxydation leicht in sauerstoffreichere resp. wasserstoffärmere Verbindungen (Aldehyde, Ketone, Säuren) überführbar, sie werden durch Halogene nicht substituirt, sondern oxydirt u. s. w.

Der Theorie nach leiten sich die Alkohole von den Kohlenwasserstoffen durch Eintritt von Hydroxyl an die Stelle von Wasserstoff ab (s. S. 26 u. 82).

Analog den ein- und mehrwerthigen Basen kennt man auch ein-, zwei-, drei- etc. -werthige Alkohole, je nach der Anzahl von Moleculen einbasischer Säuren, welche mit einem Molecul des Alkohols sich zu einem Ester vereinigen können.

Die mehrwerthigen Alkohole, z. B. Glycol, $C_2H_4(OH)_2$, Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$, Mannit, $C_6H_8(OH)_6$, werden erst später abgehandelt.

Die einwerthigen Alkohole können wiederum gesättigte oder ungesättigte sein, entsprechend den ihnen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffen. Die ungesättigten sind den gesättigten ganz ähnlich, indess durch ihre Additionsfähigkeit von ihnen verschieden.

A. Einwerthige gesättigte Alkohole, $C_nH_{2n+1}.OH$.

(Siehe Tabelle a. f. S.)

Die niedrigsten Glieder dieser Reihe sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten, die mittleren sind mehr ölig, die höchsten, vom Dodecylalkohol, $C_{12}H_{25}OH$, an, bei gew. Temperatur fest und paraffinähnlich. Gasförmige Alkohole sind unbekannt. Bei analoger Constitution (s. u.) erhöht sich der Siedepunkt ziemlich regelmässig, bei den Anfangsgliedern um etwa 19° , später um eine geringere Zahl.

Die Anfangsglieder der Reihe sind mit Wasser mischbar, die Löslichkeit in Wasser nimmt aber schnell ab: so ist Butylalkohol erst in 12 Thln., Amylalkohol, $C_5H_{12}O$, in 40 Thln. Wasser (also nur noch wenig) löslich. Die höheren Glieder sind in Wasser nicht mehr löslich. Erstere werden aus der wässerigen Lösung durch Salze, z. B. Kaliumcarbonat oder Chlorcalcium, ausgeschieden („ausgesalzen“).

Das specifische Gewicht ist stets < 1 . Die höchsten Glieder (über C_{16}) sind nur noch im Vacuum unzersetzt destillirbar; bei gewöhnlichem Druck zerfallen sie in Olefine und Wasser. Die niedrigen Glieder besitzen einen weingeistigen, die etwas höheren (C_5) einen fuseligen Geruch und brennenden Geschmack; die höchsten Glieder sind paraffinähnlich, geschmack- und geruchlos.

Uebersicht.

Einwerthige gesättigte Alkohole, $C_n H_{2n+1} OH$.

	mögl.	bek.	Sm.-P.	S.-P.		Sm.-P.	S.-P.
Methylalkohol . . .	1	1		66°	Hexylalkohole . .		157°
Aethylalkohol . . .	1	1	-130°	78°	Heptylalkohole .		175°
Propylalkohole:	2	2		97°	Octylalkohole . .		191°
1) normaler P. . . .				83°	Nonylalkohole . .		213°
2) Isopropylalkohol . .				117°	Decylalkohole . .		7° {119° ²⁾ }
Butylalkohole:	4	4			Dodecylalkohole .		24° {143°}
1) normaler primärer B.				108°	Tetradecylalkohole		38° {167°}
2) Isobutylalkohol . . .				99°	Hexadecylalkohole		49° {189°}
3) Methyläthylcarbinol .				83°	Octadecylalkohole		59° {210°}
4) Trimethylcarbinol . .				137°	Cerylalkohol . . .		79°
Amylalkohole:	8	8	+ 2,5°	131°	Myricylalkohol . .		85°
1) normaler A.				118°			
2) Gährungs-A.							
3) Methylpropylcarbi-							
nol							
etc.							

Berthsen, organ. Chemie. 6. Aufl.

6

1) Das * giebt die Stellung des Hydroxyls an.

2) { = unter 15 mm Druck; die Siedepunkte von C_6 an beziehen sich auf die normalen primären Alkohole (s. u.).

Constitution und Isomerien; Eintheilung der Alkohole. Von C_3H_8O an sind die Alkohole vielfach in verschiedenen *isomeren* Modificationen bekannt; so giebt es zwei Propylalkohole, vier Butylalkohole, acht Amylalkohole etc.

Nur ein Theil dieser Alkohole ist durch Oxydation in *Säuren*, $C_nH_{2n}O_2$, mit *gleich vielen Kohlenstoffatomen* überführbar, wobei als Zwischenproducte *Aldehyde*, $C_nH_{2n}O$, entstehen. Man nennt solche Alkohole **primäre**: z. B. primärer Propylalkohol, primärer Butyl- und Isobutylalkohol etc.

Eine andere Classe von Alkoholen ist *nicht* zu Säuren mit gleich vielen Kohlenstoffatomen oxydirbar, vielmehr entstehen bei der Oxydation zunächst, durch Austritt von zwei Atomen Wasserstoff, *Ketone*, $C_nH_{2n}O$, z. B. aus Isopropylalkohol Aceton, C_3H_6O . Solche Alkohole heissen **secundäre**: z. B. secundärer Butylalkohol. Durch weitere Oxydation geben die Ketone zwar Säuren, aber *nicht von gleichem*, sondern stets von *geringerem Kohlenstoffatomgehalt*, also unter Zerfall der Kohlenstoffkette.

Die dritte Classe von Alkoholen endlich, die *tertiären*, z. B. tertiärer Butylalkohol, vermögen durch Oxydation weder Aldehyde, noch Ketone, noch Säuren mit gleich vielen Kohlenstoffatomen zu bilden. Auch die *tertiären Alkohole* sind indessen zu Ketonen oder Säuren, aber *nur* zu solchen von *geringerem Kohlenstoffatomgehalt*, oxydirbar.

Constitution der Alkohole. In den einwerthigen Alkoholen spielt ein Wasserstoffatom eine andere Rolle, als die anderen. So ist es ersetzbar gegen Metalle (K, Na), und gegen Säureradicale; es tritt bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff zugleich mit dem Sauerstoffatom (als Wasser) aus, während die anderen Wasserstoffatome unangegriffen bleiben etc. Man nennt dieses Wasserstoffatom, welches auch schon in der Typentheorie (s. S. 14) von den anderen unterschieden wurde, das *typische* oder *extraradicale Wasserstoffatom*. Es ist *nicht direct*, sondern durch *Vermittelung* des *Sauerstoffs* an Kohlenstoff gebunden, was auch daraus hervorgeht, dass die Alkohole aus den Monohalogensubstitutionsproducten der gesättigten Kohlenwasserstoffe darstellbar sind (s. S. 84). Dies ist für den Aethylalkohol bereits S. 18 genauer dargelegt worden.

Die Alkohole enthalten folglich ein Hydroxyl, OH, und somit ist ihre allgemeine Constitutionsformel $(C_nH_{2n+1}) \cdot OH$.

Der Theorie nach kann nun dieses Hydroxyl in einem Kohlenwasserstoffe entweder an die Stelle eines Wasserstoffatoms einer Methylgruppe treten: alsdann entsteht ein Alkohol, der die Gruppe $-\text{CH}_2.\text{OH}$ (Kohlenstoff einmal an anderen Kohlenstoff gebunden) enthält, z. B. $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$. Oder es kann ein Wasserstoffatom einer Methylengruppe $=\text{CH}_2$ ersetzt werden gegen Hydroxyl, so dass die entstehenden Verbindungen die Atomgruppe $=\text{CH}.\text{OH}$ (Kohlenstoff zweimal an andere Kohlenstoffatome gebunden) besitzen. Endlich ist es möglich, dass in den Kohlenwasserstoffen mit verzweigter Kohlenstoffkette der Wasserstoff einer Methingruppe $\equiv\text{CH}$ (S. 29) ersetzt wird gegen Hydroxyl; die so entstehenden Verbindungen enthalten alsdann die Gruppe $\equiv\text{C}.\text{OH}$, in welcher der Kohlenstoff mit seinen übrigen drei Affinitäten an andere Kohlenstoffatome gebunden ist.

Nun sieht man leicht, dass eine Gruppe $-\text{C}\begin{matrix} \nearrow \text{H}_2 \\ \searrow \text{O}.\text{H} \end{matrix}$ durch weitere Einführung von Sauerstoff schliesslich in die Gruppe $-\text{C}\begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}.\text{H} \end{matrix}$ übergehen kann. Diese letztere Gruppe, *Carboxyl* genannt, ist nun in den durch Oxydation der primären Alkohole entstehenden Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$, gleich $\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}.\text{CO}_2\text{H}$, wie später nachzuweisen, enthalten.

Folglich sind es die primären Alkohole, in denen die Atomgruppe $-\text{CH}_2.\text{OH}$ enthalten ist.

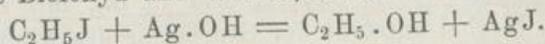
Die Gruppe $\text{CH}.\text{OH}$ kann durch weitere Einführung von Sauerstoff in die Gruppe $=\text{C}=\text{O}$ (gleich $=\text{C}\begin{matrix} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$ minus H_2O) übergehen, welche Atomgruppierung den Ketonen (s. d.) eigenthümlich ist. Eine weitere Einführung von Sauerstoff resp. Hydroxyl, wodurch Säuren (Gruppe $-\text{CO}.\text{OH}$) entstehen würden, ist in diesem Falle, da Kohlenstoff vierwerthig, *nicht* ohne Sprengung von Kohlenstoffbindungen, d. i. Kohlenstoffabspaltung, möglich. Da es nun die secundären Alkohole sind, welche durch Oxydation Ketone, aber keine Säuren mit gleich vielen Kohlenstoffatomen liefern, so kommt die Gruppe $=\text{CH}.\text{OH}$ den secundären Alkoholen zu.

Die Atomgruppierung $\equiv\text{C}.\text{OH}$ endlich enthält schon das Maximum von Sauerstoff, welches von einem Kohlenstoffatom, das mit drei anderen Kohlenstoffatomen zusammenhängt, gebunden

Tertiäre Jodide setzen sich schon in der Kälte um.

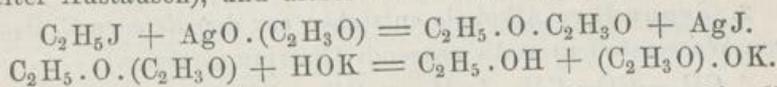
Bei Anwendung von wenig Wasser tritt ein Gleichgewichtszustand ein (S. 70).

b) Häufig durch Digeriren mit feuchtem Silberoxyd, welches hier wie das unbekanntes Hydrat AgOH reagiert, oder durch Kochen mit Bleioxyd und Wasser, z. B.:



Die Halogenverbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$ können auch als *Halogenwasserstoffester der Alkohole* bezeichnet werden (s. Ester). Bildungsweise 2. fällt daher eigentlich mit 1. zusammen.

c) Durch Erhitzen mit Silberacetat oder Kaliumacetat wird zunächst ein Essigsäure-Ester des betr. Alkohols dargestellt (doppelter Austausch), und dieser dann verseift, z. B.



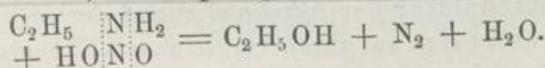
3. Aus den *Paraffinen* und *Olefinen*, indem man dieselben zunächst in Halogenverbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$ überführt (s. 2.).

Da die aus den Olefinen erhaltenen Halogenverbindungen ihr Halogen an demjenigen Kohlenstoffatome enthalten, welches die geringste Zahl von Wasserstoffatomen gebunden hält (s. S. 70), so sind die daraus darstellbaren Alkohole von C_3 an secundäre oder tertiäre.

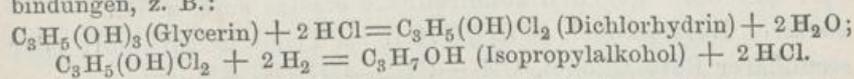
4. Aus *Kohlenhydraten* (Traubenzucker) durch *Gährung* mittelst Hefepilzen entstehen die Alkohole mit 2, 3, 4 und 5 (unter Umständen auch mit 6) Kohlenstoffatomen; s. S. 89.

4a. Aus *Glycerin* wie aus *Kohlenhydraten* entstehen ferner durch *Schizomyceten-Gährung* Alkohole mit 2, 3 und 4 Kohlenstoffatomen (*Fitz*).

5. Aus *primären Aminen* entstehen durch Behandeln mit *salpetriger Säure*¹⁾ die *Salpetrigsäure-Ester* der Alkohole:



6. Aus *mehrwertigen Alkoholen* durch partielle Einwirkung von Halogenwasserstoff und Rückwärtssubstitution der entstehenden Verbindungen, z. B.:



II. Spezielle Bildungsweisen. 1. Primäre Alkohole entstehen aus den *Aldehyden* $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ durch Reduktion mit Natrium-

¹⁾ Der Bequemlichkeit wegen wird statt $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ die Formel des hypothetischen Salpetrigsäurehydrats, $\text{NO}_2\text{H} = \text{NO} \cdot \text{OH}$, verwendet.

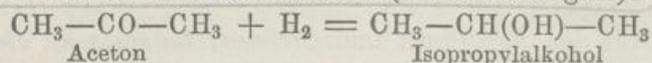
amalgam und sehr verdünnter Schwefelsäure (*Wurtz*); oder durch Eisessig und Zinkstaub (wobei die Essigsäureester der Alkohole entstehen); so z. B.: $C_2H_4O + 2H = C_2H_6O$.

1a. Desgleichen bilden sich primäre Alkohole aus Säuren durch Behandlung ihrer Anhydride (s. d.), oder eines Gemisches des Anhydrids mit einem Säurechlorid (s. d.), mit nascirendem Wasserstoff; hierbei entsteht der Säureester des Alkohols.

In gewissen Fällen (siehe Gluconsäure) können Säuren auch direct durch Natriumamalgam zu Alkoholen reducirt werden (*E. Fischer*).

Da die Säuren (s. d.) ihrerseits synthetisch aus um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkoholen dargestellt werden können, so sind hierdurch aus diesen auch kohlenstoffreichere Alkohole synthetisch erhaltbar (*Lieben und Rossi*).

2. Secundäre Alkohole entstehen aus den Ketonen $C_nH_{2n}O$ durch Wasserstoff in statu nascendi (Natriumamalgam):



Als Nebenproducte entstehen Pinakone (s. Ketone).

3. Secundäre Alkohole entstehen ferner durch Einwirkung von Aldehyden auf Zinkmethyl oder Zinkäthyl.

3a. Auch aus Ameisensäureäthylester bilden sich durch Behandeln mit Zinkalkyl secundäre Alkohole.

4. Tertiäre Alkohole bilden sich bei längerer Einwirkung von Zinkmethyl oder -äthyl (2 Molecüle) auf Säurechloride und Zersetzen des entstehenden Productes mit Wasser (*Butlerow*).

Bei kürzerer Einwirkung entstehen nicht Alkohole, sondern Ketone.

5. Durch Anlagerung von Wasser an Olefine entstehen zuweilen secundäre oder tertiäre Alkohole direct (oder durch Vermittlung von Chlorzink, B. 25, R. 864); z. B. $(CH_3)_3C.OH$ aus Isobutylene.

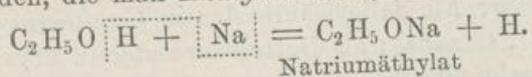
Die Nomenclatur der Alkohole, zumal der secundären und tertiären, gründet sich auf ihren Vergleich mit Methylalkohol, den man auch Carbinol nennt. Man betrachtet sie als Carbinol, $CH_3.OH$, in welchem die drei Wasserstoffatome des Methyls ganz oder theilweise gegen Alkoholradicale ersetzt sind, z. B.:

tertiärer Butylalkohol, $(CH_3)_3C.OH = \text{Trimethylcarbinol}$; oder secundärer Butylalkohol, $CH_3-CH_2-CH(OH)CH_3 = CH(OH)(CH_3)(C_2H_5) = \text{Methyläthylcarbinol}$.

Der „o. N.“ (S. 27) der Alkohole endigt auf „ol“.

Verhalten der Alkohole. 1. Der typische Wasserstoff (S. 82) ist durch Metalle vertretbar, z. B. direct durch Kalium

oder Natriummetall, welche unter Wasserstoffentwicklung Substanzen bilden, die man *Methylate* etc. (Alkoholate) nennt:

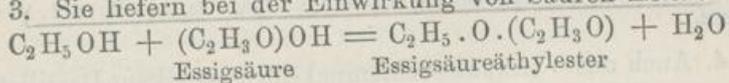


Dieselben zersetzen sich mit Wasser wieder in den Alkohol und Alkali (s. S. 92).

Primäre und secundäre Alkohole verbinden sich bei 130° mit Baryt oder Kalk zu Alkoholaten (tertiäre nicht). Mit Chlorcalcium entstehen krystallisirte Verbindungen, so dass es nicht zum Trocknen der Alkohole dienen kann; erstere werden durch Wasser wieder zersetzt.

2. Sie vermögen in die Zusammensetzung mancher Verbindungen als „Krystallalkohol“ einzutreten (s. S. 88 und 92).

3. Sie liefern bei der Einwirkung von Säuren *Ester*:



(s. S. 79 und 84).

Unter diesen Estern sind besonders diejenigen der Benzoësäure (s. d.) geeignet zur Abscheidung und Erkennung von Alkoholen.

4. Durch wasserentziehende Mittel liefern sie *Olefine*.

5. Mit Halogenwasserstoff oder Halogenphosphor entstehen Monosubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe (s. S. 70).

6. Verhalten der primären, secundären und tertiären Alkohole bei der Oxydation: s. S. 83 ff.

Bei der Oxydation des Methylalkohols entsteht statt Ameisensäure wegen ihrer leichten Oxydirbarkeit meist Kohlensäure.

6a. Höhere primäre Alkohole gehen durch Erhitzen mit Natronkalk in die zugehörigen Säuren über.

7. Halogene substituiren nicht (s. o.), sondern oxydiren.

Als substituirte einwerthige Alkohole erscheinen gewisse Halogenwasserstoffester mehrwerthiger Alkohole, z. B. $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, Aethylenchlorhydrin, = Monochlor-Aethylalkohol; $\text{Cl}-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, Chlor-methylalkohol (siehe bei Formaldehyd).

8. Die primären, secundären und tertiären Alkohole lassen sich ferner durch das Verhalten der aus ihren Jodiden mit Silbernitrit gebildeten Nitroverbindungen (s. d.) unterscheiden (V. Meyer).

Sie unterscheiden sich auch durch die Verschiedenheit der Anfangsgeschwindigkeit und des Grenzwertes der Esterification, z. B. mit Essigsäure.

Methylalkohol.

Methylalkohol (Methanol), *Holzgeist*, $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$. Entdeckt im Holztheer 1661 von Boyle, als verschieden erkannt vom Alkohol 1812

von *Philips Taylor*. Seine Zusammensetzung wurde erkannt 1834 von *Dumas* und *Péligot*. Name von $\mu\acute{\epsilon}\theta\nu$, Wein, und $\acute{\epsilon}\lambda\eta$, Holz.

Vorkommen: Als Salicylsäureester in *Gaultheria procumbens* (Wintergrünöl, Canada); als Buttersäureester in unreifen Samen von *Heracleum giganteum*.

Bildung: 1. aus Methan (*Berthelot*) durch Chlorirung und Verseifung des entstandenen Chlormethyls.

2. Aus Methyljodid und Wasser (s. oben).

3. Durch trockene Destillation des Holzes.

Bei derselben bilden sich ausser Holzkohle:

a) Gase: CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_6 , C_4H_8 , CO , CO_2 , H_2 etc.

b) Eine wässrige Flüssigkeit, „Holzessig“, enthaltend: CH_4O , Essigsäure, Aceton, Essigsäuremethylester, Allylalkohol etc.

c) Holztheer, enthaltend Paraffine, Naphtalin, Phenol, Guajacole etc.

4. Auch aus Vinasse (Schlempe) durch trockene Destillation.

Darstellung: aus dem Holzessig (s. o.) durch wiederholte partielle Destillation desselben nach vorherigem Neutralisiren.

Reinigung vermittelt der bei 100° beständigen Chlorcalciumverbindung (s. u.), oder besser durch Ueberführung in den Oxalsäure- oder Benzoësäureester, die leicht zu reinigen und wieder zu verseifen sind.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 66° . Specifisches Gewicht etwa 0,8. Das Handelsproduct enthält gewöhnlich Aceton. Brennt mit nicht leuchtender Flamme. Löst Fette, Oele etc. Wirkt berauschend wie Aethylalkohol. Tritt wie dieser als „Krystallalkohol“ in die Zusammensetzung von Verbindungen ein, wie: $\text{BaO} + 2\text{CH}_4\text{O}$; $\text{MgCl}_2 + 6\text{CH}_4\text{O}$; $\text{CaCl}_2 + 4\text{CH}_4\text{O}$ (sechseitige Tafeln). Ist leicht oxydirbar zu Formaldehyd und Ameisensäure; zu letzterer auch durch Erhitzen mit Natronkalk. Metallisches Kalium bildet krystallisirtes $\text{CH}_3\text{OK} + \text{CH}_3\text{OH}$. Er löst, wenn wasserfrei, geglühtes Kupfersulfat mit blaugrüner Farbe. Ueber erhitzten Zinkstaub destillirt, liefert er fast glatt Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Verwendung. Zu Theerfarben (auch in Form seiner Derivate CH_3J , CH_3Cl); zu Politur, Firnissen, *Wickersheimer's* Flüssigkeit (Conservierungsmittel); zum „Denaturiren“ des Alkohols etc.

Kaliummethylat, CH_3OK . Weisses, krystallinisches Pulver.

Aethylalkohol.

Aethylalkohol (Aethanol), *Weingeist*, $C_2H_5 \cdot OH$.

Schon im Alterthum waren weingeisthaltige Lösungen bekannt, und auch früh die Verstärkung derselben durch Entwässerung mittelst Kaliumcarbonat oder Destillation. Erwähnt als „Alkohol“ findet er sich im 16. Jahrhundert. *Lavoisier* erkannte die qualitative, *Saussure* 1808 die quantitative Zusammensetzung des Alkohols.

Vorkommen. Der Alkohol ist nur ganz vereinzelt, als Buttersäureester, im Pflanzenreich, verschiedentlich aber im Thierreich aufgefunden worden, z. B. im diabetischen Harn. Kleine Mengen finden sich auch im Steinkohlentheer, Thieröl, Holzgeist, Brod etc.

Bildung. 1. Aus Aethan durch Ueberführen in Chloräthyl und Verseifung des letzteren.

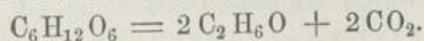
2. Aus Aethylen durch Vereinigung mit concentrirter Schwefelsäure und Verseifung der zunächst gebildeten Aethylschwefelsäure (s. S. 56 und 84; *Faraday*, von *Berthelot* 1855 bestätigt).

3. Aus Aldehyd durch Reduction (*Wurtz*, A. 123).

4. *Darstellung durch geistige Gährung des Zuckers.* So entsteht Alkohol direct aus Trauben- und Fruchtzucker, $C_6H_{12}O_6$, nach vorheriger Hydratisirung aus Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, oder Stärke, $(C_6H_{10}O_5)_x$, s. u.; direct aus Malzzucker.

Gährungen sind gewisse langsame, in der Regel unter Gasentwicklung und Selbsterwärmung vor sich gehende Zersetzungsprocesse organischer Substanzen, welche durch Mikroorganismen hervorgerufen werden. Die *geistige*, d. h. die zu Weingeist führende Gährung des Zuckers wird bewirkt durch die Arten der Gattung *Saccharomyces*, die Hefepilze, welche mikroskopisch kleine, länglich runde, sich durch Sprossung vermehrende Zellen bilden. Dieselben bedürfen als Pflanzen zum Wachsthum unorganischer Nährsalze, als nicht assimilirende Pilze hingegen keiner Kohlensäure.

Bei der geistigen Gährung zerfallen 94 bis 95 Proc. des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure:



Ständige Nebenproducte sind Glycerin, $C_3H_8O_3$, 2,5 bis 3,6 Proc., und Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$, 0,4 bis 0,7 Proc. Zu diesen kommen meist höhere Homologe des Alkohols, das sog. Fuselöl, dessen Entstehung auf die Anwesenheit fremder Mikroorganismen zurückzuführen ist.

Der Hauptbestandtheil des Fuselöls ist der Gährungsamylalkohol, $C_5H_{11} \cdot OH$ (Isobutylcarbinol); ferner sind darin nachgewiesen worden: die beiden Propylalkohole (hauptsächlich Iso-), Normal-, Iso- und Tertiär-Butylalkohol, activer Amylalkohol (Methyläthylcarbincarbinol),

sowie gelegentlich höhere Homologe und Ester. Ihre Trennung ist durch die Bromwasserstoffester bewirkt worden.

Bedingungen der Gährung. Die Gährung ist an die Temperaturgrenzen von 3° bis 35° gebunden und verläuft am besten bei 25° bis 30° . Zu starke Concentration der Zuckerkosung, ferner Zusatz kleiner Mengen von Salicylsäure, Phenol, Sublimat u. s. f. verhindert dieselbe; Gegenwart von Luft ist unnöthig, aber günstig. Die Hefe verliert ihre Wirksamkeit durch alle ihre Lebensfähigkeit zerstörenden Eingriffe, also durch Erhitzen mit Wasser auf 60° , durch Behandeln mit Alkohol, Säuren, Alkalien.

Als Materialien zur Darstellung von Alkohol resp. von alkoholhaltigen Flüssigkeiten dienen:

a) Traubenzucker, Fruchtzucker, also Trauben, reife Früchte, zu Wein, Champagner etc.; b) Rohrzucker oder Rübenzucker, zu Branntwein, desgleichen die Melasse (s. Zucker); ferner Milchzucker (aus der Stutenmilch, zu Kefir); c) die Stärke des Getreides (zu Bier, Kornbranntwein) und der Kartoffeln (zu Kartoffelbranntwein). Die Stärke wird zunächst unter dem Einflusse eines Enzyms, der Diastase (s. d.) in Malzzucker und Dextrin, oder durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker (Kartoffelzucker) und Dextrin übergeführt. Die gebildeten Zuckerarten werden dann vergohren.

Ein mittlerer Wein enthält $8\frac{1}{2}$ bis 10 Proc., Portwein 15 Proc., Sherry bis 21 Proc. Alkohol. Im Champagner sind etwa 8 bis 9 Proc., im Bier durchschnittlich $3\frac{1}{2}$ bis 4 Proc. Alkohol enthalten.

Die diversen Branntweinsorten, durch „Brennen“, d. h. Destilliren gegohrener Flüssigkeiten gewonnen, enthalten etwa 30 bis 40 Proc. Alkohol (Cognac selbst über 50 Proc.).

Reinigung. Durch einfache Destillation ist es schwer, den Alkohol vom Wasser völlig zu trennen, da die Siedepunkte nur 22° aus einander liegen. Selbst bei öfterer Rectification bleiben die Destillate noch wasserhaltig (Spiritus). Desgleichen sind die höheren Homologen (Fuselöl) so schwer zu entfernen.

In der Technik gelangt man zu einer vortrefflichen Trennung durch „Dephlegmatoren“ und „Rectificatoren“ (Colonnenapparate). Dies sind Apparate, welche auf dem Princip der partiellen Verflüchtigung und partiellen Abkühlung der Dämpfe basiren (Adam und Berard; vervollkommnet von Savalle, Pistorius, Coffey u. A.). So erhält man einen 98- bis 99-procentigen Alkohol.

Einem wasserhaltigen Alkohol entzieht man den grösseren Theil des Wassers durch geglühtes Kaliumcarbonat oder wasserfreies Kupfersulfat; dann durch Destilliren über Kalk; die letzten Mengen durch Einwirkung von Baryumoxyd, oder durch mehrfaches Behandeln mit (einer zur Wegnahme allen Wassers anfänglich ungenügender Menge von) metallischem Natrium, und wiederholtes Destilliren. Ein wasserhaltiger Alkohol giebt, mit Benzol oder Schwefelkohlenstoff oder flüssigem Paraffinöl gemischt, eine Trübung; mit einer Auflösung von Baryumoxyd in absolutem Alkohol einen weissen Niederschlag von Baryumhydroxyd. Der wasserfreie Alkohol heisst *absoluter Alkohol*.

Aus einer auf 30 Proc. mit Wasser verdünnten Lösung fuselhaltigen Sprits lässt sich das Fuselöl durch Extraction mit Chloroform entfernen.

Beim Mischen von Alkohol mit Wasser tritt Contraction ein: 53,9 Thle. Alkohol + 49,8 Thle. Wasser geben statt 103,7 Thle. 100 Thle. Weingeist. Man kann den Alkoholgehalt eines Weingeistes entweder aus seinem specifischen Gewicht mittelst besonderer Tabellen, oder durch besonders construirte Aräometer, „Alkoholometer“, oder durch Ermittlung der Dampfspannung (mittelst *Geissler's* „Vaporimeter“) bestimmen.

Eigenschaften. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem charakteristischem, nicht fuseligem Geruche. Siedepunkt + 78,3°, oder 13° bei 21 mm Druck. Erstarrt bei - 130,5°. Spec. Gew. bei 15° 0,79. Brennt mit kaum leuchtender Flamme. Ist äusserst hygroskopisch und mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar, desgleichen mit Aether. Bildet mit Wasser mehrere Kryohydrate. Ist ein vortreffliches Lösungsmittel für viele organische Verbindungen, wie Harze, Oele, und wird daher im Laboratorium viel verwendet; löst auch etwas Schwefel, Phosphor etc. Giebt mit concentrirter Schwefelsäure je nach den Bedingungen Aethylschwefelsäure, Aether oder Aethylen. Verhalten gegen Salzsäure etc. s. S. 70. Diffundirt durch poröse Membranen schneller als Wasser. Coagulirt Albuminate. Dient zur Conservirung anatomischer Präparate.

Alkohol ist sehr leicht oxydirbar, zunächst zu Aldehyd, dann zu Essigsäure, schon durch den Sauerstoff der Luft bei Vermittelung fein vertheilten Platins oder in verdünnten Lösungen durch die Einwirkung von Mikroorganismen. So werden Bier und

Wein sauer, Weingeist selbst aber nicht. Kaliumbichromat oder Braunstein und Schwefelsäure oxydiren zunächst zu Aldehyd. Rothe, rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein, unter Bildung von rothen Dämpfen, Aldehyd, Aethylnitrit, Ameisensäure, Oxalsäure, Blausäure; in verdünnter Lösung entsteht Glycolsäure; doch kann farblose, concentrirte Salpetersäure ohne Oxydation Aethylnitrat bilden. Auch durch Einfluss von Alkali tritt langsame Oxydation an der Luft ein; so bräunen sich alkoholische Kali- oder Natronlösungen bald unter Bildung von Aldehydharz, welches aus zunächst gebildetem Aldehyd durch Alkali entsteht. Alkoholisches Kali wirkt daher öfters als Reductionsmittel, z. B. auf aromatische Nitroverbindungen (s. d.). — Chlor liefert unter intermediärer Bildung von wahrscheinlich Monochloralkohol, $\text{CH}_3\text{—CHCl(OH)}$, Acetaldehyd (s. d.), und Chlorsubstitutionsproducten des Aethyläthers und des Acetals schliesslich Chloralhydrat und -alkoholat neben Trichloracetal. Gechlornte Alkohole sind nur indirect darstellbar (vgl. S. 87, 7). Brom wirkt ähnlich wie Chlor. Beim Durchleiten von Alkoholdämpfen durch glühende Röhren entstehen H , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_6H_6 , C_{10}H_8 , CO , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ etc.

In geringer Menge genossen, wirkt Alkohol anregend und die Verdauung befördernd, in grösserer Menge berauschend; absoluter Alkohol ist giftig und führt, in die Venen gespritzt, raschen Tod herbei.

Nachweis von Alkohol. 1. Durch die Jodoformreaction (s. Jodoform), welche noch 1 Thl. in 2000 Thln. Wasser zu erkennen gestattet.

2. Durch Benzoylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.COCl}$, welches mit Alkohol den charakteristisch riechenden Benzoësäureäthylester erzeugt.

Von Verbindungen mit Krystallalkohol seien erwähnt: $\text{KOH} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$; $\text{LiCl} + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$; $\text{CaCl}_2 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$; $\text{MgCl}_2 + 6\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ etc.

Von Alkoholaten ist besonders wichtig das

Natriumäthylat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{.ONa}$, welches durch Einwirkung von Natrium auf absoluten Alkohol entsteht. Die zunächst erhaltenen Krystalle von $\text{C}_2\text{H}_5\text{.ONa} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ verlieren bei 200° den Krystallalkohol und werden zu einem weissen Pulver von $\text{C}_2\text{H}_5\text{.ONa}$. Das Natriumäthylat ist zu Synthesen sehr wichtig. Es kann oft in alkoholischer Lösung verwendet werden.

Propylalkohole, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$.

1. Normaler Propylalkohol (Propanol.1), *Aethylcarbinol*, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$, (*Chancel* 1853), wird aus Fuselöl ver-

mittelst seines Bromwasserstoffesters (*Fittig*), oder auch direct durch Fractioniren dargestellt. Aus Propionaldehyd und Propionsäureanhydrid hat man ihn durch Reduction mit Natriumamalgam gewonnen (*Rossi*). Ist eine angenehm geistig riechende Flüssigkeit, die 19° höher als Aethylalkohol siedet und mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar ist. Wird durch Chlorcalcium etc. ausgesalzen. Oxydation giebt Propionsäure. Die *Constitution* folgt aus derjenigen der Propionsäure (s. d.), und deren Darstellbarkeit aus Aethylalkohol.

2. Secundärer Propylalkohol (Propanol.2), *Isopropylalkohol*, *Dimethylcarbinol*, $(\text{CH}_3)_2=\text{CH}.\text{OH}$ (*Berthelot* 1855). Wurde zuerst für primär gehalten. Man erhält ihn aus Isopropyljodid und somit Glycerin nach Bildungsweise I, 2. a) und I, 2. b) sowie aus Aceton durch Natriumamalgam nach II, 2. (*Friedel* 1862). Er entsteht eigenthümlicher Weise auch aus normalem Propylamin nach I, 5. statt des normalen Alkohols, wegen intermediärer Bildung von Propylen. Farblose Flüssigkeit. Siedet etwa 15° niedriger als sein Isomeres, und ist wie dieses aus der wässrigen Lösung „aussalzbar“. Giebt bei der Oxydation Aceton. Die *Constitution* des Isopropylalkohols folgt aus seiner Bildung aus Aceton, dessen Constitution $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ ist.

Butylalkohole, $\text{C}_4\text{H}_9.\text{OH}$.

Die vier nach der Theorie möglichen Isomeren existiren.

1. Normalbutylalkohol, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2.\text{OH}$ (Butanol.1). Im Fuselöl enthalten; entsteht zumal bei Weinhefegährung. Aus Glycerin durch Schizomycetengährung (*Fitz*) relativ leicht darstellbar. Synthetisch aus Butylaldehyd, Buttersäure oder Butyrylchlorid nach II, 1. und 1^a. erhalten (*Lieben* und *Rossi* 1869). Siedet 19° höher als normaler Propylalkohol. Sein Geruch ist eigenthümlich, zum Husten reizend. Mit Wasser nicht mehr in jedem Verhältniss mischbar; 1 Vol. löst sich in 12 Vol. Wasser bei 22° . Aussalzbar. Giebt bei der Oxydation Normal-Buttersäure. Seine *Constitution* folgt aus seinen Beziehungen zu dieser Säure (s. d.) und deren Darstellbarkeit aus normalem Propylalkohol.

2. Secundärer Butylalkohol (Butanol.2), *Aethylmethylcarbinol*, *Butylenhydrat*, $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} > \text{CH}.\text{OH} = \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$. Aus *Erythrit*, $\text{C}_4\text{H}_6(\text{OH})_4$, und Jodwasserstoff, desgleichen aus Normalbutylen

rungs-Amylalkohol mit enthalten. Lenkt die Polarisationssebene des Lichtes nach links ab. Auch die zugehörigen Chloride, Bromide, Jodide, sowie die durch Oxydation entstehende Valeriansäure sind optisch activ (rechtsdrehend).

Die Wirkung auf das polarisirte Licht hängt zusammen mit dem Vorhandensein eines „asymmetrischen Kohlenstoffatoms“, s. S. 40. Es existirt auch eine rechtsdrehende Modification dieses Alkohols, welche aus ihm durch Spaltpilzgährung (S. 39) entsteht, und deren Jodid linksdrehend ist.

Amylenhydrat (Methyl.2. butanol.2), *tertiärer Amylalkohol*, $\text{CH}_3 > \text{C}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, entsteht aus Amylen (S. 60) durch (indirecte) Vereinigung mit Wasser (mittels Schwefelsäure, wodurch zunächst Amylschwefelsäure entsteht). Oelige Flüssigkeit von durchdringendem, an Pfefferminzöl erinnerndem Geruch. Es wirkt als Hypnoticum.

Hexylalkohole, Caproylalkohole, C₆H₁₃.OH.

17 sind möglich, 11 bis jetzt bekannt.

Der normale primäre Hexylalkohol, aus normalem Hexan sowie aus Capronsäure, C₆H₁₂O₂, erhalten, kommt in der Natur als Buttersäureester im flüchtigen Oele von *Heracleum sphondylium* vor.

Der (primäre) Gährungshexylalkohol aus dem Weintresterfuselöl ist mit vorigem isomer.

Höhere Alkohole.

Heptylalkohole, Oenanthylalkohol, C₇H₁₅.OH. 38 sind möglich, bis jetzt 13 oder 14 bekannt.

Der normale Octylalkohol, C₈H₁₇.OH, findet sich als Essigsäureester in *Heracleumarten* etc. (neben Hexylalkohol).

Normaler Decylalkohol, C₁₀H₂₂O, Dodecylalkohol, C₁₂H₂₆O, Tetradecylalkohol, C₁₄H₃₀O, Hexadecylalkohol, C₁₆H₃₄O, Octadecylalkohol, C₁₈H₃₈O, sind von *Krafft* (1881) aus den Aldehyden der entsprechenden Säuren durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure gewonnen worden. Sie sind fest und paraffinähnlich.

Normaler Hexadecylalkohol, *Cetylalkohol, Aethyl*, bildet als *Palmitinsäurecetylesther* den Hauptbestandtheil des Wallrathes. Der käufliche Cetylalkohol enthält noch einen homologen Alkohol, C₁₈H₃₈O.

Cerylalkohol, Cerotin, C₂₇H₅₅.OH, bildet als Cerotinsäureester das chinesische Wachs.

Der *Melissylalkohol, Myricylalkohol, C₃₀H₆₁.OH* oder C₃₁H₆₃.OH, ist als Palmitinsäureester im Bienenwachs und im Carnaubawachs enthalten und aus letzterem am bequemsten darstellbar. — Alle diese Ester (Wachsarten) werden zur Gewinnung der Alkohole durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift.

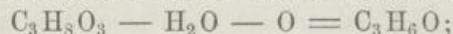
B. Einwerthige ungesättigte Alkohole, $C_nH_{2n-1}.OH$.

Die hierhin gehörigen Substanzen sind den gesättigten Alkoholen in ihrem allgemeinen chemischen Verhalten, wie in ihren physicalischen Eigenschaften sehr ähnlich, von ihnen indessen scharf dadurch unterschieden, dass sie zwei Atome Wasserstoff oder Halogen, oder ein Molecül Halogenwasserstoff addiren können unter Bildung von gesättigten Alkoholen, resp. Mono- oder Di-halogensubstitutionsproducten derselben. Sie entsprechen also in diesem Verhalten den Olefinen C_nH_{2n} , so dass man in ihnen wie in diesen eine doppelte Kohlenstoffbindung anzunehmen hat. Man hat sie aufzufassen als Olefine, in welchen ein Wasserstoffatom gegen Hydroxyl ersetzt ist.

Durch vorsichtige Oxydation können sie (von $C_3H_5.OH$ an) dreiwertige Alkohole liefern (B. 21, 3347).

Theoretisch ist die Existenz von Alkoholen, welche die *Oxy-methylengruppe* $CH(OH)$ an ein Kohlenstoffatom doppelt gebunden enthalten, vor auszusehen. Hierher gehört der *Vinylalkohol* (Aethenol), $CH_2=CH(OH)$, welcher sich im käuflichen Aether finden soll, aber noch nicht isolirt wurde (B. 22, 2863); Derivate sind bekannt. Bei Reactionen, nach denen man ihn erwartet hatte, entsteht der isomere Acetaldehyd, CH_3-CHO . Die Atomgruppierung $=C=CH.OH$ ist meist unbeständig und geht in die beständigere $=CH-CHO$ über, was durch Annahme einer Anlagerung und Wiederabspaltung von $H-OH$ zu erklären ist. Desgleichen erhält man z. B. statt der Atomgruppierung $CH_2=(COH)-CH_3$ (β -Allylalkohol) die Gruppierung $CH_3-CO-CH_3$ (Aceton). Umgekehrt ist hingegen aus Aceton und Natrium die Natriumverbindung des für sich unbekanntes β -Allylalkohols erhalten worden (A. 278, 116).

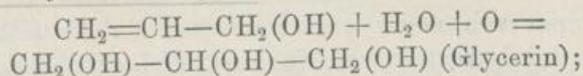
Allylalkohol (Propenol), $C_3H_5.OH$, $=CH_2-CH-CH_2OH$ (*Cahours* und *Hofmann* 1856). Im rohen Holzgeiste (0,1 bis 0,2 Proc.) Bildung: 1) aus Allyljodid; 2) aus seinem Aldehyd, Acrolein (s. d.), durch Reduction; 3) aus Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$, beim Erhitzen mit Oxalsäure unter Zusatz von etwas Salmiak auf 260° . Die Reaction erscheint als ein Reductionsprocess:



als Zwischenglied entsteht indess ein Ameisensäureester des Glycerins (s. Monoformin).

Der Allylalkohol ist eine bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit von fast demselben Siedepunkte (97°) wie N.-Propylalkohol; er ist wie dieser mit Wasser mischbar. Nascirender Wasserstoff wird nicht direct addirt; hingegen Chlor oder Brom,

Cyan, unterchlorige Säure u. s. f. Durch vorsichtige Oxydation wird er in Glycerin übergeführt:



durch anders geleitete Oxydation bildet er den Aldehyd (Acrolein) und die Säure (Acrylsäure) mit gleich vielen Kohlenstoffatomen, ist also ein primärer Alkohol; daher obige *Constitutionsformel*.

Monobromallylalkohol, $\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, entsteht aus Tribromhydrin durch successive Behandlung mit Kali und dann kohlen-saurem Kali. Flüssig, Siedepunkt 155° .

Von höheren Homologen sind verschiedene bekannt.

C. Einwerthige ungesättigte Alkohole, $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\cdot\text{OH}$.

Diese Alkohole sind Derivate des Acetylen resp. seiner eigentlichen und uneigentlichen Homologen (welche letztere auch „Diolfine“ genannt werden). Sie zeigen daher ausser den all-gemeinen Eigenschaften der Alkohole diejenigen ungesättigter Kohlenwasserstoffe und können 4 Atome Wasserstoff, Chlor, Brom, resp. 2 Mol. Chlor- oder Bromwasserstoff etc. addiren. Soweit sie die Gruppe $-\text{C}\equiv\text{CH}$, s. S. 63, enthalten, liefern sie ferner mit ammoniakalischer Kupferoxydul- oder Silberlösung explosive Niederschläge (erstere z. B. gelb, letztere weiss), wie $\text{C}_3\text{H}_2\text{Ag}(\text{OH})$, welche durch Säuren wieder rückwärts zersetzt werden.

Propargylalkohol (Propinol), $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$, $=\text{C}_3\text{H}_3\text{OH}$, wird aus Monobromallylalkohol durch Abspaltung von Brom-wasserstoff mittelst Kali erhalten. Bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, etwas höher als Normalpropyl-alkohol siedend (114°). Addirt direct 4 Atome Brom.

Geraniol, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, $=(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ (?), ein angenehm riechendes, aus Geraniumöl isolirbares Oel von S.-P. $\{121^\circ\}$ (17 mm), das durch Oxydation Citral giebt. Identisch (?) ist das im Rosenöl enthaltene Rhodinol.

Isomer und sehr ähnlich, aber keine primären Alkohole, sind d- und l-Linalool, aus Linaloearten.

IV. Derivate der Alkohole.

Dieselben zerfallen in sechs Abtheilungen: 1. Aether; 2. Thio-derivate; 3. Säurederivate; 4. Stickstoffbasen; 5. Phosphor- etc. -basen; 6. Organometalle.