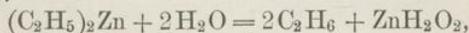


C<sub>2</sub> Gruppe.  
**Aethylverbindungen.**

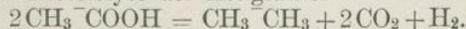
**Kohlenwasserstoffe.**

1) Die beiden Kohlenstoffatome haften durch einfache Bindung an einander:

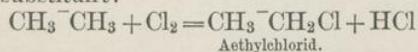
Aethylwasserstoff, Dimethyl, **Aethan** CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, entsteht durch die Einwirkung des Wassers auf Zinkäthyl:



oder durch Electrolyse der Essigsäure:



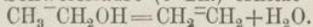
Es ist ein farbloses, mit schwach leuchtender Flamme brennbares Gas. Durch Einwirkung des Chlors wird für Wasserstoff Chlor substituirt:



2) Die beiden Kohlenstoffatome haften durch doppelte Bindung an einander:

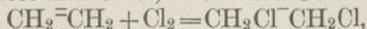
**Aethylen**, ölbildendes Gas, CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Es entsteht, wenn Aethylalkohol (1 Th.) mit einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure (6 Th.) erhitzt wird:

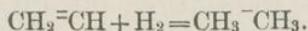


Es wird also dem Aethylalkohol 1 Molecül Wasser entzogen.

Farbloses, unangenehm und erstickend riechendes, giftig wirkendes, mit leuchtender Flamme brennbares Gas. Es verbindet sich direct mit Chlor, Brom und Jod:



ebenso bei Gegenwart von Platinmohr mit Wasserstoff zu Aethan:



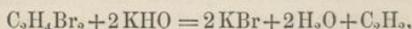
Auch mit Sauerstoff ist eine Verbindung bekannt: Aethylenoxyd  $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ , welches dem Aldehyd  $\text{CH}_3\text{CHO}$  isomer ist.



3) Die beiden Kohlenstoffatome haften durch dreifache Bindung an einander:

**Acetylen**  $\text{CH}\equiv\text{CH}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

Es entsteht direct aus seinen Elementen, wenn der electriche Funke zwischen Kohlenspitzen in einer Wasserstoffatmosphäre überschlägt. Es entsteht ferner, wenn organische Körper einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt werden, wenn z. B. Grubengas, Alkohol, Aether etc durch glühende Röhren geleitet werden; endlich, wenn organische Körper (Aether, Benzol) mit einer ungenügenden Menge Sauerstoff verbrannt werden. In kleiner Menge ist es im Leuchtgas enthalten. — Dargestellt wird es durch Kochen von Aethylenbromid  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$  mit alkoholischer Kalilauge:



oder durch Ueberleiten von Aethylenchlorid  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  über rothglühenden Kalk.

Das Acetylen ist ein farbloses Gas von starkem widerlichem Geruch, das mit leuchtender, russender Flamme brennt. Mit nascirendem Wasserstoff verbindet es sich zu Aethylen. Ebenso verbindet es sich direct mit den Halogenen, z. B. mit Chlor zu  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ .

Charakteristisch ist seine Eigenschaft, von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , oder Silbernitratlösung  $\text{AgNO}_3$ , absorbiert zu werden. Im ersten Falle bildet sich ein rother Niederschlag, welchem die Zusammensetzung  $\text{C}_2\text{Cu}_2 + \text{H}_2\text{O}$  zukommt, im zweiten Falle ein brauner Niederschlag, welcher die analoge Zusammensetzung  $\text{C}_2\text{Ag}_2 + \text{H}_2\text{O}$  besitzt. Beide Körper explodiren durch Daraufschlagen mit dem Hammer oder durch Erhitzen.

Leitet man Acetylen über geschmolzenes Kalium, so bildet sich unter Wasserstoffentwicklung  $\text{C}_2\text{HK}$  und  $\text{C}_2\text{K}_2$ .

Bei Gegenwart von Platinmohr vereinigt es sich mit Wasserstoff zu Aethan.

### Halogen-Substitutionsproducte des Aethans.

**Aethylchlorid**, Chloräthyl,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ . Entsteht aus Aethan und Chlor. Es wird durch Einwirkung

gasförmiger Salzsäure auf Aethylalkohol dargestellt und ist eine bei 12° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit. Durch Chlor wird es in höhere Chlorsubstitutionsproducte verwandelt. Von den höher substituirtten Halogenderivaten des Aethans existiren, wie bereits in der Einleitung (S. 11) auseinandergesetzt worden ist, je nach der Vertheilung der Chloratome an den beiden Kohlenstoffatomen, zwei Reihen isomerer Verbindungen.

**Aethylbromid**, Bromäthyl,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Br}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ .

Es wird dargestellt, indem man Aethylalkohol mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure digerirt, oder indem man zu Alkohol, der geschmolzenen Phosphor enthält, allmählich Brom zutropfen lässt.

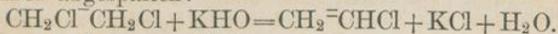
Farblose, angenehm riechende, bei 39° siedende Flüssigkeit.

**Aethyljodid**, Jodäthyl,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{J}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ .

1 Theil amorpher Phosphor, 5 Th. Alkohol und 10 Th. Jod, welche nach und nach hinzugefügt werden, überlässt man 24 Stunden sich selbst und destillirt dann das Product.

Farblose, bei 72° siedende Flüssigkeit.

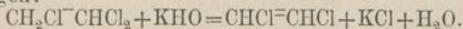
**Aethylchlorid**, Elaylchlorid, *Liquor hollandicus*, *Aethylenum chloratum*,  $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ . Entsteht beim Zusammentreffen von Aethylen  $\text{CH}_2\text{=CH}_2$  und Chlor im Sonnenlicht. Man stellt es dar, indem man Chlor und Aethylen zu gleichen Theilen in siedendes Antimonpentachlorid leitet. Angenehm dem Chloroform ähnlich riechende, bei 85° siedende Flüssigkeit. Durch alkoholische Kalilauge wird HCl abgespalten:



Mit dem Aethylchlorid isomer ist:

**Aethylidenchlorid** \*),  $\text{CH}_3\text{-CHCl}_2$ . Es wird erhalten als erstes Product der Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl. Farblose, angenehm riechende, bei 57,5° siedende Flüssigkeit.

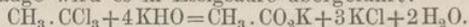
Monochloräthylidenchlorid,  $\text{CH}_2\text{Cl-CHCl}_2$  oder  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ . Es siedet bei 115°. Durch alkoholische Kalilauge wird ihm ein HCl entzogen:



Monochloräthylidenchlorid,  $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ .

\*) Die in freiem Zustande nicht existirende zweiwerthige Atomgruppe  $\text{CH}_3\text{-CH=}$  ist zum Unterschiede von Aethylen  $\text{CH}_2\text{=CH}_2$  „Aethyliden“ genannt worden.

Methylirtes Chloroform. Es siedet bei 75°. Durch alkoholische Kalilauge wird es in Essigsäure übergeführt:



Dichloräthylenchlorid,  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$  oder  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ , siedet bei 147°, wird durch KHO verwandelt in  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ .

Dichloräthylidenchlorid,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CCl}_2$  oder  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ , siedet bei 127,5°. Durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge entsteht aus ihm ebenfalls  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ .

Pentachloräthan,  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CCl}_3$  oder  $\text{C}_2\text{HCl}_5$ , siedet bei 158° und Perchloräthan,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CCl}_3$  oder  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ , das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid, krystallisirt in wohlausgebildeten rhombischen Krystallen, die bei 185° schmelzen, aber schon bei 184° sieden, so dass es bei gewöhnlichem Luftdruck ohne zu schmelzen sublimirt. Es zerfällt mit schwach reducirenden Mitteln behandelt (Kaliumsulfhydrat) in  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{Cl}_2$ . Wir sehen also, dass die höher chlorirten Aethane durch alkoholische Kalilauge HCl abgeben, dass sie in gechlorte Aethylen übergehen.

Vom Aethan sich ableitend, giebt es demnach folgende Chlorsubstitutionsproducte:

Chloräthyl . . . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ .	Sdp. 12°
Aethylenchlorid . . . . .	$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ .	Sdp. 85°
Aethylidenchlorid . . . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}_2$ .	Sdp. 57,5°
Monochloräthylenchlorid . . . . .	$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl}_2$ .	Sdp. 115°
Monochloräthylidenchlorid . . . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_3$ .	Sdp. 75°
Dichloräthylenchlorid . . . . .	$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ .	Sdp. 147°
Dichloräthylidenchlorid . . . . .	$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CCl}_3$ .	Sdp. 127,5°
Pentachloräthan . . . . .	$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CCl}_3$ .	Sdp. 158°
Perchloräthan . . . . .	$\text{CCl}_3 \cdot \text{CCl}_3$ .	Sdp. 184°

Der sogenannte *Aether anaestheticus* ist ein Gemisch von gechlorten Aethylchloriden, siedet zwischen 110° und 130° und besteht der Hauptmenge nach aus Trichloräthan, Tetrachloräthan und Pentachloräthan.

**Aethylenbromid**,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ , wird erhalten durch Schütteln von Aethylen mit Brom. Farblose, bei 9° krystallisirende und bei 129° siedende Flüssigkeit.

Aethylidenbromid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr}_2$ , aus Aldehyd,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ , und Phosphorbromid erhalten, ist eine farblose, bei 114° destillirende Flüssigkeit.

Aethylenjodid,  $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CH}_2\text{J}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2$ . Aethylen vereinigt sich mit Jod zu dieser Verbindung. Farblose, bei 73° schmelzende, schnell gelb werdende Krystalle.

Vom Aethylen leiten sich gleichfalls Substitutionsproducte her: Monochloräthylen,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}$ . Aus Aethylenchlorid durch Kalilösung darstellbar, siedet bei -18°.

Dichloräthylen,  $\text{CHCl} \cdot \text{CHCl}$ , aus Monochloräthylidenchlorid darstellbar, siedet bei 37°.

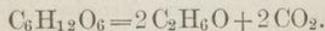
Trichloräthylen,  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ , siedet bei  $87^\circ$ .

Tetrachloräthylen,  $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ , siedet bei  $117^\circ$ . Aus  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  und Kaliumsulfhydrat zu erhalten.

In gleicher Weise sind bromirte und jodirte Producte bekannt, die in analoger Reaction wie die Chloride entstehen.

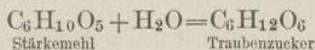
### Hydroxyl-Substitutionsproducte des Aethans.

**Aethylalkohol**, Alkohol par excellence, **Weingeist**, *Spiritus vini*,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2(\text{OH})$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ . Der Alkohol bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung aller Aethylverbindungen. Im Grossen wird er gewonnen durch Gährung des Traubenzuckers, die durch den Hefepilz bewirkt wird, und die wir beim Zucker beschreiben werden. Der Traubenzucker zerfällt dabei in Alkohol und Kohlensäure:



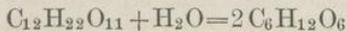
Traubenzucker.

Man stellt jetzt den Alkohol industriell dar aus stärke-mehlhaltigen Stoffen (Roggen, Reis, Kartoffeln, unter Zusatz von Malz) oder aus rohrzuckerhaltigen Stoffen (Runkelrüben-melasse). Sowohl das Stärkemehl als der Rohrzucker verwandeln sich dabei vorerst in Traubenzucker, beide unter Aufnahme von Wasser:



Stärkemehl

Traubenzucker



Rohrzucker

Traubenzucker.

Bei der Gährung des Traubenzuckers bilden sich neben dem Aethylalkohol geringe Mengen von Alkoholen höherer Kohlenstoffreihen, namentlich Amylalkohol, doch stets in verhältnissmässig so geringer Menge, dass wir sie hier bei Aufstellung der Gleichungsformel übergehen können.

Durch Destillation des Gährungsproductes erhält man einen mit Wasser vermischten Alkohol, den man, da sein Siedepunkt tief unter dem des Wassers liegt, in grossen Apparaten sowohl von der grössten Menge des Wassers, als namentlich von den Bestandtheilen, die seinen Geschmack sehr beeinflussen (Alkohole der höheren Kohlenstoffreihen, F u sel), befreit. Man gewinnt so ein Product, welches etwa 93 pCt. Alkohol und 7 pCt. Wasser enthält. In den Gewerben wird dieser Alkohol verwendet.

Um aber daraus absoluten Alkohol darzustellen, lässt man ihn erst längere Zeit (8–14 Tage) über gebranntem Kalk stehen und destillirt ihn dann ab.

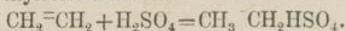
So dargestellt bildet der Alkohol eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 78,5° siedet, bei 15° das spec. Gew. 0.79 besitzt und erst bei –130° erstarrt. Er ist giftig und bewirkt, in die Venen eingespritzt, in kurzer Zeit den Tod. Er besitzt einen brennenden Geschmack, zieht mit Begierde Wasser an, so dass er manchen Salzen das Krystallisationswasser entzieht (z. B. dem Natriumsulfat: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10H<sub>2</sub>O). Er ist entzündlich und brennt mit bläulicher, schwach leuchtender Flamme.

Er löst ätherische Oele, Harze, Fette, Brom, Jod, in kleiner Menge Schwefel und Phosphor.

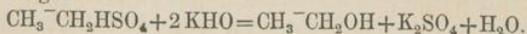
Da in alkoholischen Flüssigkeiten der Gehalt an Alkohol den Werth derselben bedingt, so bestimmt man aus dem specifischen Gewicht der Flüssigkeit, sobald sie nur aus Alkohol und Wasser besteht, die Menge des ersteren. Man hat Tabellen entworfen, welche für jedes Procent steigenden Alkoholgehaltes das spec. Gew. angeben, also z. B. ein Gemisch von 1 pCt. Alkohol und 99 pCt. Wasser hat das spec. Gew. 0.9985 etc. Da aber der Alkohol mit dem Steigen und Sinken der Temperatur sich stark ausdehnt und zusammenzieht, so ist jene Tabelle nur für eine bestimmte Temperatur gültig, und zwar für 12° R. oder 15° C. Ist die Temperatur des verdünnten Alkohols eine andere, als die angegebene, so hat man den gefundenen Alkoholgehalt auf den bei dieser Temperatur geltenden zurückzuführen. Dazu ist eine neue Tabelle entworfen worden, welche den in dem Temperaturintervall von –10° bis +30° R. gefundenen Werth auf den wahren Werth reducirt. Ein 60procentiger Alkohol zeigt z. B. bei –10° 50.4 pCt., und bei +30° 68.5 pCt. Alkohol an. Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes mittelst des spec. Gew. sind also beide Tabellen unerlässlich. Enthält die alkoholische Flüssigkeit noch andere Stoffe aufgelöst (wie z. B. das Bier, der Wein etc.), so muss erst etwa die Hälfte der Flüssigkeit abdestillirt, der Gehalt an Alkohol im Destillat bestimmt und auf die gesammte Flüssigkeit berechnet werden.

Der Alkohol kann auf synthetischem Wege aus seinen Elementen zusammengesetzt werden.

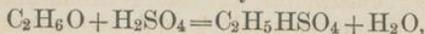
Lässt man nämlich den electricen Funken zwischen Kohlepolen durch Wasserstoff schlagen, so verbindet sich der Kohlenstoff mit dem Wasserstoff zu Acetylen CH≡CH, dieses vereinigt sich mit Wasserstoff zu Aethylen CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, welches mit Schwefelsäure sich verbindet zu Aethylschwefelsäure:



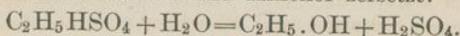
Die Aethylschwefelsäure endlich wird durch Kalilauge in Alkohol übergeführt:



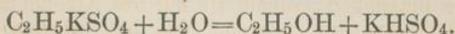
Der Aethylalkohol verbindet sich mit verschiedenen Salzen zu krystallisirenden Verbindungen. Die Alkalimetalle, K, Na etc. lösen sich darin unter Wasserstoffentwicklung auf und bilden Kaliumalkoholat, Natriumalkoholat etc. Setzt man concentrirte Schwefelsäure zu Aethylalkohol, so erwärmt er sich stark und bildet die Aethylschwefelsäure:



welche mit den Metallen Salze bildet. Mit Wasser gekocht, wird sie zu Schwefelsäure und Alkohol zersetzt:



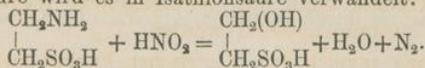
Ebenso zerfallen ihre Salze beim Kochen mit Wasser in primäre Sulfate und Alkohol, z. B.



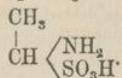
(Vergl. übrigens Methylalkohol.)

Isomer mit der Aethylschwefelsäure ist die Isäthionsäure oder Oxäthylsulfonsäure  $\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{OH}) \\ | \\ \text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \end{array}$ , welche man durch Versetzen von Aethylen, Aether oder Alkohol mit Schwefelsäureanhydrid und Kochen mit Wasser erhält. Ihre Salze sind leicht krystallisirbar. Sie ist eine Sulfosäure, d. h. in ihr ist der Schwefel der Gruppe  $\text{SO}_3\text{H}$  direct mit Kohlenstoff verbunden. Von der Isäthionsäure leitet sich ab das Taurin, oder die Amidoäthylsulfosäure  $\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{NH}_2) \\ | \\ \text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \end{array}$ . Das Taurin kommt in der Natur vor und

ist das Zersetzungsproduct einer in der Galle enthaltenen hochconstituirtten Säure, der Taurocholsäure. Es bildet farblose, durchsichtige, sechsseitige, säulenförmige Krystalle, die in Wasser löslich, in Alkohol und Aether unlöslich sind, ist gegen Säuren sehr beständig, wird jedoch durch Kochen mit Kalilauge zersetzt. Durch salpetrige Säure wird es in Isäthionsäure verwandelt:



Mit dem Taurin isomer ist die Verbindung von Aldehyd mit Schwefligsäure-Ammoniak  $\text{SO}_2 \cdot \text{NH}_3$ :



Chlorkalk verwandelt den Alkohol in Chloroform CHCl<sub>3</sub>. Chlor in Alkohol geleitet bildet Chloral C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>O.

Durch oxydirende Substanzen wird der Alkohol in Aldehyd und Essigsäure übergeführt.

Mit den Säuren giebt der Alkohol die zusammengesetzten Aether; z. B.

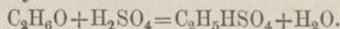
1) Salpetersäure-Aethyläther, Aethylnitrat, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O.NO<sub>2</sub>, darstellbar durch Destillation eines Gemisches von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Salpetersäure (1.4 spec. Gew.) unter Zusatz einer geringen Menge Harnstoff (zur Vermeidung der Bildung von salpetriger Säure). Farblose, bei 87° siedende Flüssigkeit. 2) Salpetersäure-Aethyläther, Aethylnitrit, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONO, durch Einleiten von salpetriger Säure in Alkohol zu erhalten. Wird ein Gemisch von Alkohol und Salpetersäure ohne Zusatz von Harnstoff der Destillation unterworfen, so erhält man ebenfalls vorzugsweise Salpetersäure-Aethyläther, weil durch die reducirende Kraft des Alkohols die Salpetersäure zuerst in salpetrige Säure übergeführt wird, und diese alsdann auf den noch unveränderten Alkohol einwirkt.

Durch Destillation von Alkohol mit Salpetersäure bereitet, ist der officinelle *Spiritus aetheris nitrosi* nichts anderes als eine Auflösung von Salpetersäure-Aethyläther in Alkohol.

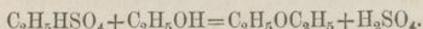
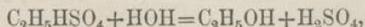
Das Aethylnitrit ist eine farblose, bei 16.5° siedende, angenehm riechende und in 40 Theilen Wasser lösliche Flüssigkeit.

**Aether**, auch Schwefeläther genannt, *Aether sulfuricus*, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O, Aethyloxyd.

Die allgemeine Bildungsweise der Aether ist beim Methylalkohol besprochen worden. Der Aethyläther wird dargestellt, indem man 9 Th. Schwefelsäure mit 5 Th. Alkohol von 90 pCt. auf 135° bis 140° erhitzt. Der Apparat ist so eingerichtet, dass man continuirlich Alkohol zufließen lassen kann, weil bei dem Aetherbildungsprocess die Schwefelsäure sich stets regenerirt. Zuerst bildet sich nämlich Aethylschwefelsäure:



Die Aethylschwefelsäure zersetzt sich mit einem zweiten Molekül Alkohol bei 140° in Aether und freie Schwefelsäure, in analoger Reaction, wie sie durch Wasser in Alkohol und Schwefelsäure zerlegt wird:



Das Wasser und der Aether destilliren bei dieser Temperatur ab, es bleibt also stets concentrirte Schwefelsäure zur Zersetzung neuer Mengen Alkohols.

Der Aether wird durch Waschen mit Wasser von mit übergerissenem Alkohol, und durch gebrannten Kalk von Feuchtigkeit befreit. Er ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Spec. Gew. bei  $0^{\circ} = 0.736$ . Er siedet bei  $35^{\circ}$ , ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme.

Der Aether ist mit Alkohol mischbar, löslich in 18 Th. Wasser, und löst seinerseits  $\frac{1}{36}$  seines Volums Wasser. Er bewirkt eingeathmet Trunkenheit, dann Besinnungslosigkeit und Empfindungslosigkeit; man hat ihn deshalb vor Anwendung des Chloroforms zur Hervorbringung von Unempfindlichkeit bei schmerzhaften Operationen angewendet.

Chlor wirkt auf den Aether ein und substituirt Wasserstoff. Man erhält so:

Monochloräther  $C_4H_9ClO$ , farblose bei  $97-98^{\circ}$  siedende Flüssigkeit;

Dichloräther  $C_4H_8Cl_2O$ , bei ca.  $145^{\circ}$  siedende Flüssigkeit;

Tetrachloräther  $C_4H_6Cl_4O$ , bei  $190^{\circ}$  siedendes Oel;

Perchloräther  $C_4Cl_{10}O$ , bei  $69^{\circ}$  schmelzende Krystalle.

Die Constitution des Monochloräthers ist:  $CH_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3$ ,

des Dichloräthers:  $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3$ ,

des Tetrachloräthers:  $CCl_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

Mit Brom liefert der Aether eine leicht zersetzliche krystallisirende und bei  $22^{\circ}$  schmelzende Verbindung  $C_4H_{10}O \cdot Br_3$ .

Lässt man methylschwefelsaures Kalium oder Jodmethyl und Natriumäthylat auf einander wirken, so erhält man den Zwischenkörper zwischen Methyläther und Aethyläther, den

Methyläthyläther,  $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_3$  oder  $C_3H_8O$ . Er siedet bei  $+11^{\circ}$  und ist in seinen Eigenschaften dem Aethyläther analog. Er ist ein Beispiel eines gemischten Aethers (S. 29).

**Aldehyd**, Acetaldehyd,  $CH_3 \cdot CHO$  oder  $C_2H_4O$ . Der Aldehyd entsteht bei der Oxydation des Alkohols, z. B. durch Einwirkung der Chromsäure auf Alkohol.

Jetzt erhält man ihn in unreinem Zustande aus den Spiritusraffinerien als sog. Vorlauf. Bei der Rectification des Alkohols

müssen einige noch nicht näher untersuchte Bestandtheile des Rohspiritus, welche ausser dem Fusel demselben einen unangenehmen Geruch verleihen, durch Oxydation zerstört werden. Man lässt daher den Rohspiritus eine Reihe von Kohlenfiltern passiren, wobei die in den Kohleporen condensirte Luft oxydirend wirkt. Zugleich wird aber ein Theil des Alkohols oxydirt, und dieser Theil geht dann bei der Destillation zuerst über und wird getrennt aufgefangen. Aus dem Vorlauf wird der Aldehyd durch fractionirte Destillation gewonnen.

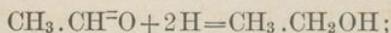
Der Aldehyd ist eine farblose, leicht bewegliche, erstickend riechende Flüssigkeit, von 0.8 spec. Gew., die bei 21° siedet. Er ist mit Wasser und Alkohol unter Erwärmung mischbar, in Aether in allen Verhältnissen löslich. Er ist entzündlich.

#### Charakteristik der Aldehyde.

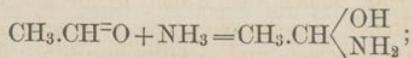
Die Aldehyde zeichnen sich durch ihre sehr grosse Reactionsfähigkeit aus und zwar ist es das an ein Kohlenstoffatom doppelt gebundene Sauerstoffatom, welches diese Reactionsfähigkeit besitzt:

A, Der Sauerstoff kann leicht mit einer Affinität vom Kohlenstoff losgelöst werden und verwandelt sich dabei in Hydroxyl.

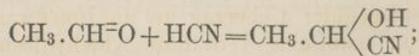
So können die Aldehyde 1, durch nascirenden Wasserstoff in ihre Alkohole zurückverwandelt werden:



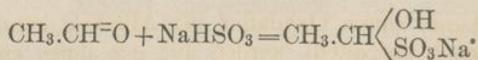
2, können sie sich direct vereinigen a, mit Ammoniak zu den Aldehydammoniaken:



b, mit Blausäure zu den Nitrilen der nächst höheren Oxy Säuren:

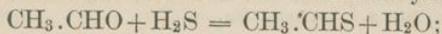


c, mit sauren schwefligsauren Alkalien zu meist schwer löslichen charakteristischen Salzen, so dass die Aldehyde häufig durch diese Reaction erkannt werden:

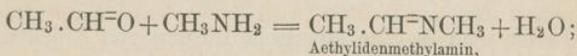


B) Das Sauerstoffatom kann leicht ausgetauscht werden. So liefern die Aldehyde unter Wasserabspaltung

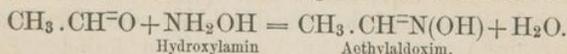
a) mit Schwefelwasserstoff die Thioaldehyde:



b) mit Aminbasen und Säureamiden substituirte Basen:

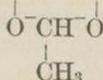


c) mit Hydroxylamin die sogenannten Aldoxime:



Die Aldehyde vermögen ferner leicht sich zu polymerisiren. Auch hierbei löst sich, wie bei den unter A) aufgeführten Reactionen das Sauerstoffatom mit einer Affinität vom Kohlenstoff los und durch die frei werdenden Affinitäten werden mehrere Molecüle mit einander vereinigt: z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}^{\text{O}}$  giebt zunächst

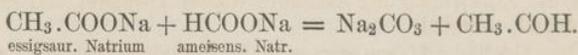
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \diagup \\ \text{O}^- \end{matrix}$  und nun vereinigen sich drei derartige Radicale mit einander zu  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{O}^- \\ | \\ \text{O} \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  (Paraldehyd).



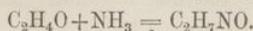
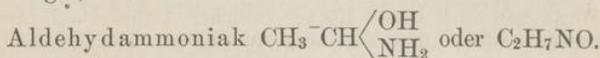
Endlich besitzen die Aldehyde ein grosses Bestreben sich höher zu oxydiren, also das neben dem Sauerstoff befindliche Wasserstoffatom in Hydroxyl übergehen zu lassen: ( $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$  geht über in  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})\text{O}$ ). Diese Oxydation erfolgt langsam schon beim Stehen der Aldehyde an der Luft, schnell durch oxydirende Substanzen. So vermögen die Aldehyde Silbersalze zu zersetzen und metallisches Silber daraus zu erzeugen. Da hierbei die Entstehung des Silbermetalls ohne gleichzeitige Gasentwicklung stattfindet, so lagert sich das Silber als spiegelnder Ueberzug an die Innenwand des Glases an. Erwärmt man eine verdünnte Aldehydlösung mit einer schwach ammoniakalischen Silbernitratlösung, so entsteht ein sog. Silberspiegel. Durch diese Reaction werden die Aldehyde meist erkannt.

Ausser durch Oxydation der Alkohole können die Aldehyde auch dargestellt werden aus den ihnen entsprechenden

Säuren, indem man ein Salz derselben mit ameisensaurem Salze mischt und destillirt:

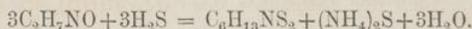


Leitet man in eine ätherische Lösung von Aldehyd Ammoniakgas, so bildet sich



In Rhomboëdern krystallisirende, bei 100° destillirende Substanz, aus welcher durch Säuren wieder Aldehyd erzeugt wird.

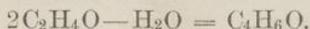
Durch Schwefelwasserstoff entsteht aus dem Aldehydammoniak das Thialdin C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NS<sub>2</sub>:



Mit Kalilauge behandelt verwandelt sich der Aldehyd in eine gelbe harzige Masse, Aldehydharz.

Der Aldehyd polymerisirt sich in zwei Modificationen: 1) Paraldehyd, welcher durch Zusammenlagerung dreier Molecüle Aldehyd entsteht:  $3\text{C}_2\text{H}_4\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ ; farblose, in der Winterkälte fest werdende, bei 12° schmelzende, bei 125° siedende Flüssigkeit von ätherischem Geruch. 2) Met-aldehyd, der wahrscheinlich durch Zusammenlagerung von sechs Molecülen Aldehyd entsteht:  $6\text{C}_2\text{H}_4\text{O} = \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$ , bildet lange stark glänzende Nadeln, die bei 115° ohne zu schmelzen und unter theilweiser Umwandlung in gewöhnlichen Aldehyd sublimiren, beim Erhitzen auf dieselbe Temperatur in geschlossenem Rohr jedoch vollständig in den gewöhnlichen Aldehyd sich umwandeln.

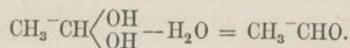
Mit einer Spur Salzsäure bei 100° digerirt, geht der Aldehyd unter Ausscheidung eines Molecüls Wasser aus 2 Molecülen Aldehyd in einen condensirten Aldehyd über, den Crotonaldehyd C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O.



Als Zwischenproduct bildet sich hierbei die durch Aneinanderlagerung zweier Aldehydmolecüle entstehende Verbindung C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·CHO, Aldol, welche man durch Zusammen-

stehenlassen von Aldehyd mit verdünnter Salzsäure bei niedriger Temperatur erhalten kann, und welche bei höherer Temperatur durch die Einwirkung der Salzsäure Wasser abspaltet und in Crotonaldehyd übergeht.

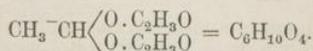
Der Aldehyd ist, wie wir es beim Methylaldehyd bereits entwickelt haben, das Zersetzungsproduct des unbeständigen und daher beim Entstehen zerfallenden Körpers  $\text{CH}_3\text{CH}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$



Wenn nun auch dieser Körper, welcher Aethylidendihydroxyl zu benennen wäre, nicht beständig und daher nicht gekannt ist, so sind doch Derivate von ihm bekannt. Das Aldehydammoniak ist z. B. das Amid desselben:  $\text{CH}_3\text{CH}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ . Ferner ist bekannt

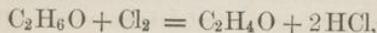
der Aethyläther desselben  $\text{CH}_3\text{CH}\begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ , das Acetal.

Es entsteht mit dem Aldehyd zugleich bei der Oxydation des Alkohols, ist eine farblose, ätherisch riechende, bei  $104^\circ$  siedende Flüssigkeit. Auch der Essigäther des  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$  ist dargestellt worden:

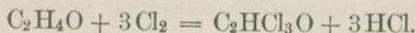


Vom Aldehyd leiten sich chlorirte Substitutionsproducte ab: Monochloraldehyd, Dichloraldehyd, Trichloraldehyd oder Chloral.

**Chloral**,  $\text{CCl}_3\text{CHO}$  oder  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}$ . Es wird erhalten durch Einleiten von Chlor in 98procentigen Alkohol. Durch die Einwirkung des Chlors geht der Alkohol zunächst in Aldehyd über:



und dieser wird dann weiter chlorirt:



Das Chloral ist eine farblose, eigenthümlich riechende, bei  $94^\circ$  siedende Flüssigkeit, die mit Begierde Wasser anzieht. Mischt man Chloral mit Wasser, so entsteht unter bedeutender Temperaturerhöhung das

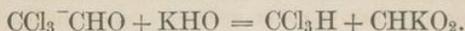
**Chloralhydrat**,  $\text{CCl}_3\text{CH}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$  oder  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . Es ist eine in weissen Tafeln krystallisirende Verbindung, die

bei der Destillation zerfällt in Chloral und Wasser. Es wird als schlafbringendes Mittel benutzt.

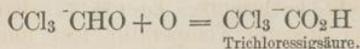
Mit Alkohol verbindet sich das Chloral gleichfalls und bildet das

Chloralalkoholat  $\text{CCl}_3\text{-CH}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  oder  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}$   
+  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , eine in langen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Durch Alkalien wird das Chloral in Chloroform und Ameisensäure zersetzt:



Das Chloral verhält sich in seinen Reactionen wie ein Aldehyd. Es verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen, es reducirt Silberlösung, es wird zu Trichloressigsäure oxydirt u. s. f.

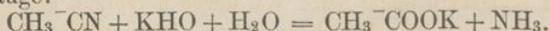


Das Chloral vereinigt sich direct mit Blausäure zu Chloralcyanhydrat  $\text{CCl}_3\text{-CH}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CN} \end{matrix} = \text{CCl}_3\text{-CHO} + \text{HCN}$ .

Durch Einwirkung von Brom auf Alkohol entsteht das Bromal  $\text{CBr}_3\text{-CHO}$ , eine durchdringend riechende, bei 172° siedende Flüssigkeit, die durch Alkalien zu Bromoform  $\text{CHBr}_3$  und Ameisensäure zersetzt wird, mit Wasser sich zu Bromalhydrat verbindet und in chemischer Beziehung vollständig dem Chloral analog ist.

#### Essigsäure, *Acidum aceticum*, $\text{CH}_3\text{-COOH}$ oder $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ .

Wie der Aethylalkohol der wichtigste aller Alkohole ist, so ist die Essigsäure die wichtigste aller organischen Säuren. Sie findet sich in manchen Pflanzensäften (als Kali- und Kalksalz), in den Drüsensäften etc. Sie entsteht durch Oxydation des Alkohols und des Aldehyds, durch Destillation des Holzes, ferner durch Behandlung des Cyanmethyls (Acetonitril) mit Kalilauge:



Im Grossen wird sie dargestellt:

1) Aus Alkohol. Man lässt 8—10procentigen Weingeist über mit Essig angefeuchtete Buchenholzspähne, welche in grossen Fäsern eingepresst sich befinden, langsam tropfen und durch die

Spähne rieseln, wobei er der oxydirenden Wirkung der Luft einen grossen Raum darbietet. Die Fässer haben nahe am unteren und am oberen Boden, welcher siebartig durchbohrt ist, je eine Reihe von Löchern, um der atmosphärischen Luft die Circulation zu gestatten. Die Temperatur in den Räumen, in welchen die Essig bildenden Fässer (Essigbilder) stehen, wird auf 24–30° erhalten. Man lässt den Alkohol zur vollständigen Oxydation mehrmals die Fässer passiren. Diese Oxydation ist jedoch kein einfacher chemischer Process, sondern eine besondere Art von Gährung, hervorgerufen durch den Essigpilz (*Mycoderma aceti*).

2) Aus Holz. Holzessig, *Acetum pyrolignosum*. Holz wird in Cylindern zur Rothgluth erhitzt. Es entstehen gasförmige (Leuchtgas, Holzgas), wässerige und theerige Producte. Die wässerigen Producte enthalten neben anderen Bestandtheilen Essigsäure und Methylalkohol: sie werden mit Kalk gesättigt, zur Trockene destillirt, der Destillationsrückstand (essigsaurer Kalk) mit einer Säure zersetzt und die frei gewordene Essigsäure abdestillirt.

Ausserdem wird sie noch aus Wein (Weinessig) und verschiedenen Obstsorten (Obstessig) dargestellt.

Die absolute Essigsäure, Eisessig, *Acidum aceticum glaciale*, ist bei niederer Temperatur fest und schmilzt bei 17°. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie eine farblose, stechend riechende, auf der Haut Blasen erzeugende Flüssigkeit, die bei 118° siedet, das spec. Gewicht 1.0553 besitzt, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist, stark sauer reagirt und Kohlensäure aus ihren Verbindungen austreibt. Sie ist einbasisch und bildet Salze und Aether.

Um in einer verdünnten Essigsäure (dem Essig, welcher eine 5–10 Proc. Säure enthaltende wässerige Lösung der Essigsäure ist) den Gehalt an absoluter Essigsäure zu messen, kann das specifische Gewicht derselben nicht benutzt werden, weil eine Säure von 96 Proc. dasselbe specifische Gewicht besitzt, wie eine von 70 Proc. Es nimmt nämlich das spec. Gewicht der wasserhaltigen Essigsäure mit dem Wassergehalt zu, bis auf 1 Mol.  $C_2H_4O_2$  1 Mol.  $H_2O$  vorhanden (1.0754), also das Hydrat  $C_2H_4O_2 \cdot H_2O$ , d. h.  $CH_3 \cdot C(OH)_3$ , Orthoessigsäure, entstanden ist.

Man bestimmt daher den Gehalt des Essigs an Essigsäure, indem man die Säure mit einer verdünnten Natronlauge, deren Gehalt an Natriumhydrat bekannt ist, genau neutralisirt, man titirt sie.

Die Essigsäure bildet Salze, von denen hervorzuheben sind:

1) das Kaliumsalz, Kaliumacetat, *Kali aceticum*  $C_2H_3O_2K$ , durch Auflösen von Kaliumhydrat oder Kaliumcarbonat in Essigsäure erhalten, ist ein weisses, an der Luft zerfliessliches Pulver. Seine Lösung in concentrirter Essigsäure scheidet beim Verdunsten ein saures Salz  $C_2H_3KO_2 + C_2H_4O_2$  in perlmutterglänzenden Blätt-

chen aus, die bei 148° schmelzen und bei 200° in neutrales Salz und Essigsäure zerfallen.

2) Das Natriumsalz, Natriumacetat, *Natrium aceticum*,  $C_2H_3O_2Na + 3H_2O$ , wird durch Auflösen von Natriumhydrat oder Natriumcarbonat in Essigsäure bis zur Neutralisation, d. h. bis weder rothes Lakmuspapier blau, noch blaues roth gefärbt wird, erhalten. Es krystallisirt mit 3 Molecülen Wasser in prismatischen, an der Luft verwitternden Krystallen, die bei 77° schmelzen, ihr Krystallwasser verlieren und dadurch wieder fest werden. Das wasserfreie Natriumacetat schmilzt bei 319°.

3) Zinkacetat, *Zincum aceticum*,  $(C_2H_3O_2)_2Zn + 2H_2O$ , durch Auflösen von Zinkcarbonat in Essigsäure erhalten, bildet farblose, rhombische, fettig anzufühlende Krystalle, die nach Essigsäure riechen. Leicht in Wasser löslich.

4) Bleiacetat, Bleizucker, *Plumbum aceticum*,  $(C_2H_3O_2)_2Pb + 3H_2O$ , wird durch Auflösen von Bleioxyd in verdünnter Essigsäure erhalten und ist in 1½ Theilen Wasser löslich. Es besitzt einen süßlichen, hinterher widerlich metallischen Geschmack, schmilzt bei 75°, verliert bei 100° sein Krystallwasser und wird fest, um erst bei 280° wieder zu schmelzen. Es verwittert an der Luft, indem es sowohl einen Theil seines Krystallwassers als auch etwas Essigsäure verliert, weshalb es ein wenig nach Essigsäure riecht. Es ist ein starkes Gift. In Bleiacetatlösung lösen sich noch 2 Molecüle Bleioxyd auf, und man erhält eine Verbindung:  $(C_2H_3O_2)_2Pb + 2PbO$ , Bleiessig, *Plumbum subaceticum* genannt, ebenfalls in Wasser löslich.

5) Kupferacetat, destillirter Grünspahn, *Cuprum aceticum*,  $(C_2H_3O_2)_2Cu + H_2O$ , wird durch Auflösen von Kupferoxyd in Essigsäure erhalten und bildet dunkelgrüne, prismatische, ekelhaft schmeckende Krystalle, die leicht in Wasser löslich sind. Der gewöhnliche Grünspahn, *Aerugo*, *Cuprum subaceticum*, entspricht in seiner Zusammensetzung dem Bleiessig.

Silberacetat,  $C_2H_3O_2Ag$ , wird als weisser Niederschlag erhalten, wenn Silbernitrat und Natriumacetat in concentrirteren Lösungen zusammengebracht werden. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, aus welchem es in langen, biegsamen Nadeln krystallisirt.

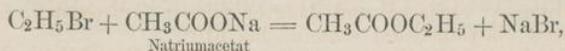
Essigsäure-Aethyläther, Essigäther, *Aether aceticus*:  $CH_3^-COO^-C_2H_5$  oder  $C_4H_8O_2$ .

6 Th. Natriumacetat werden mit einem Gemisch von Alkohol (3.6 Th.) und Schwefelsäure (9 Th.) übergossen und nach einiger Zeit destillirt.

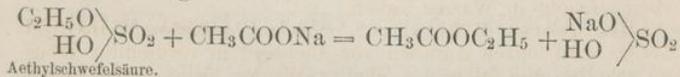
Der Essigäther ist eine farblose, erfrischend riechende, bei 73° siedende, leicht brennbare Flüssigkeit, die mit Alkohol und Aether mischbar ist und sich in 17 Theilen Wasser löst. Er besitzt einen brennenden Geschmack. In Berührung mit Wasser zersetzt er sich allmählich in Essigsäure und Alkohol.

## Charakteristik der Aether der organischen Säuren.

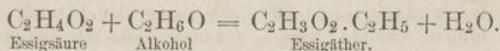
Diese besondere Art der zusammengesetzten Aether entsteht entweder durch directe Einwirkung der Säure auf den Alkohol, oder durch Einwirkung eines Salzes der Säure auf das Chlorid, Bromid oder Jodid eines Kohlenwasserstoffes:



oder durch Einwirkung des sauren Schwefelsäure-Aethers auf ein Salz der organischen Säure:

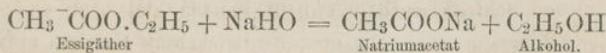


Nur ist es in den meisten Fällen nicht nöthig, diesen sauren Schwefelsäure-Aether vorher rein darzustellen, sondern es genügt, den Alkohol mit Schwefelsäure und mit dem Salz der organischen Säure zu mischen und das Gemenge der Destillation zu unterwerfen. (Das ist auch die übliche Darstellungsmethode des Essigäthers.) Endlich kann man die zusammengesetzten Aether so darstellen, dass man den Alkohol mit der organischen Säure vermischt und gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung durchleitet. Hierbei wirkt wahrscheinlich die Salzsäure durch ihre Wasser anziehende Kraft:



Die zusammengesetzten Aether, welche aus einer organischen Säure und einem Alkohol entstanden sind, gleichen hinsichtlich ihrer Reactionsfähigkeit den früher besprochenen aus einer Mineralsäure und einem Alkohol zusammengesetzten Aethern, also z. B. den Chloriden, Schwefelsäureäthern etc.

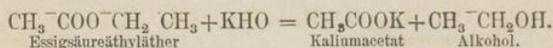
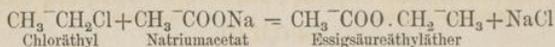
So werden sie 1) durch Kochen mit Alkalien zerlegt in den Alkohol und das Salz der Säure:



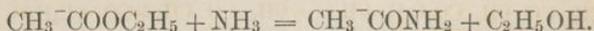
Die Leichtigkeit, mit welcher aus einem Halogensubstitut der Kohlenwasserstoffe und einem Salz einer organischen Säure der zusammengesetzte Aether sich bildet, und die Leichtigkeit, mit welcher der so entstandene Aether durch Kochen mit Alkalien den entsprechenden Alkohol liefert, giebt eine vortreffliche Methode

an die Hand, um aus einem Chlorid oder Bromid etc. den Alkohol darzustellen.

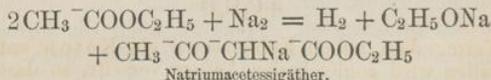
Man digerirt das Chlorid etc. mit Natriumacetat oder Silberacetat und erhält den Essigäther, welcher mit Kalilauge gekocht, den Alkohol liefert. Z. B.:



2) Die zusammengesetzten Aether geben mit Ammoniak die Säureamide und Alkohole:



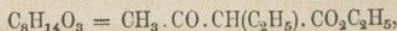
Metallisches Natrium wirkt auf den Essigäther in der Wärme unter Wasserstoffentwicklung substituierend ein. Neben Natriumalkoholat entsteht die Natriumverbindung eines complicirteren zusammengesetzten Aethers, des Acetessigäthers:



In dieser Verbindung kann das Natrium sowohl gegen Alkoholreste, wie gegen Säurereste ausgetauscht werden.

Der Natriumacetessigäther wird leicht durch Säuren zersetzt und giebt den Acetessigäther  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  als eine farblose, bei 181° siedende Flüssigkeit, die durch Natrium wieder in Natriumacetessigäther verwandelt werden kann. Da das Natrium leicht vermittelt der Chloride, Bromide und Jodide sowohl gegen Alkohol- wie gegen Säurereste ausgetauscht werden kann, und da andererseits die so entstandenen Verbindungen durch Kalilauge in eigenthümlicher Weise zersetzt werden, hat man den Natriumacetessigäther als Ausgangspunkt zur Darstellung einer grossen Reihe von Verbindungen benutzt.

So entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl auf Natriumacetessigäther der Aethylacetessigäther:



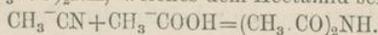
welcher seinerseits unter Wasserstoffentwicklung Natrium aufzunehmen vermag und eine Natriumverbindung liefert, die mit Jodäthyl Diäthylacetessigäther  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  liefert. Durch Einwirkung von Acetylchlorid und anderen Säurechloriden auf Natriumacetessigäther entstehen die entsprechenden Säureverbindungen, z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  etc.





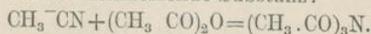
unbeständig, sie spaltet sehr leicht HCl ab und geht zunächst über in  $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}=\text{NH}$ , welches seinerseits abermals HCl abspaltet, um in  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}=\text{N}$ , in Acetonitril, Cyanmethyl (S. 64) sich zu verwandeln.

Erhitzt man Essigsäure mit Acetonitril, so erhält man Diacetamid  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{NH}$ , welches dem Acetamid sehr ähnlich ist:



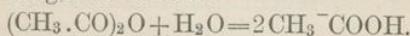
Es schmilzt bei  $59^\circ$  und siedet bei  $210-215^\circ$ .

Erhitzt man Essigsäureanhydrid (s. unten) mit Acetonitril, so entsteht Triacetamid  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_3\text{N}$ , ebenfalls eine dem Acetamid sehr ähnliche, bei  $78^\circ$  schmelzende Substanz:



Wenn Acetylchlorid und Natriumacetat zusammen destillirt werden, so bildet sich Chlornatrium und

Essigsäureanhydrid,  $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3^-\text{CO} \\ \text{CH}_3^-\text{CO} \end{array} \right\} \text{O}$ . Farblose, der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei  $138^\circ$  siedet. Sie wird durch Wasser, in dem sie anfangs untersinkt, allmählich zu Essigsäure zersetzt:



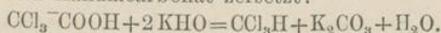
Durch Bariumsperoxyd ( $\text{BaO}_2$ ) wird das Essigsäureanhydrid in Acetylsperoxyd  $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3^-\text{CO} \\ \text{CH}_3^-\text{CO} \end{array} \right\} \text{O} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$  übergeführt. Ein zähflüssiges Oel, das stark oxydirend wirkt und beim Erhitzen explodirt.

Leitet man Chlor in Essigsäure, so wird der Wasserstoff des Methyls durch Chlor ersetzt; man erhält so:

1) Monochloressigsäure,  $\text{CH}_2\text{Cl}^-\text{COOH}$ , eine krystallinische, bei  $62^\circ$  schmelzende, zerfliessende Masse, die bei  $187^\circ$  siedet, krystallisirende Salze bildet und ihr Chlor gegen andere einwerthige Atomgruppen leicht auszutauschen im Stande ist.

2) Dichloressigsäure,  $\text{CHCl}_2^-\text{COOH}$ , eine leicht schmelzbare, krystallinische, bei  $195^\circ$  siedende Masse. Ihr Aethyläther entsteht bei der Einwirkung von Cyankalium auf eine alkoholische Lösung von Chloralhydrat und ist eine bei  $156^\circ$  siedende Flüssigkeit. Endlich

3) Trichloressigsäure,  $\text{CCl}_3^-\text{COOH}$  (auch durch Oxydation des Chlorals zu erhalten). Sie bildet eine krystallinische, zerfliessliche Masse, die bei  $200^\circ$  siedet. Durch Kalilauge wird sie in Chloroform und Kaliumcarbonat zersetzt:



Schwefelsäureanhydrid verwandelt die Essigsäure in Sulfon-

essigsäure  $\text{CH}_3(\text{SO}_3\text{H})\text{COOH}$ , eine krystallisirende, leicht lösliche, zweibasische Säure.

Wir haben bisher nur diejenigen sauerstoffhaltigen Derivate des Aethans betrachtet, in denen der Wasserstoff der zweiten  $\text{CH}_3$ -Gruppe noch erhalten oder allenfalls durch Chlor ersetzt ist. Tritt dagegen an die Stelle von Wasserstoff Hydroxyl, so entstehen Körper, die, je nachdem ein, zwei oder alle drei H durch OH vertreten sind, Alkohole, Aldehyde, Säuren sind.

Ist in jeder der beiden  $\text{CH}_3$  Gruppen des Aethans ein H durch OH ersetzt, so entsteht der Körper  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ , welcher natürlich alkoholische Eigenschaften besitzt, ein Doppelalkohol gleichsam ist. In der C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> und C<sub>5</sub> Reihe sind solche Doppelalkohole gleichfalls bekannt, sie heissen Glycole.

In ihnen sind zwei durch Kohlenwasserstoffreste etc. vertretbare Wasserstoffatome vorhanden. Für das Aethylenglycol  $\text{CH}_2(\text{OH})$

$\text{CH}_2(\text{OH})$  z. B. ist sowohl der Monäthyläther als auch der

Diäthyläther:  $\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \\ | \\ \text{CH}_2(\text{OH}) \end{array}$  und  $\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \\ | \\ \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \end{array}$ ,

der Monacetyläther und der Diacetyläther:

$\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}) \\ | \\ \text{CH}_2(\text{OH}) \end{array}$  und  $\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}) \\ | \\ \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}) \end{array}$ ;

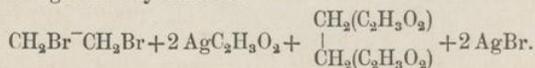
der Salpetersäureäther  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{ONO}_2 \end{array}$  u. s. f. dargestellt worden.

Aethylenglycol, Aethylenalkohol:

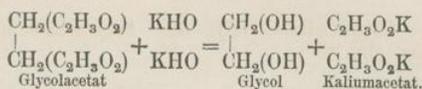
$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$  oder  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ .

Es enthält also ein O mehr als der Aethylalkohol. Das Aethylenglycol wird aus dem Aethylenbromid dargestellt.

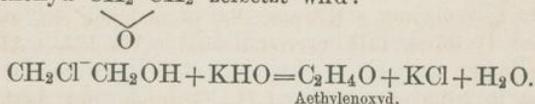
Man digerirt Aethylenbromid mit Silberacetat und erhält so den Essigsäure-Glycoläther.



Der Essigsäure-Glycoläther wird alsdann durch Kochen mit Kalilauge in Glycol übergeführt:

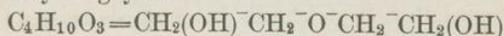


Es ist eine farb- und geruchlose, zähe Flüssigkeit, welche bei 197° siedet. Mit Salzsäure digerirt entsteht  $\text{CH}_2\text{Cl}^-\text{CH}_2(\text{OH})$  Glycolchlorhydrin, welches seinerseits durch Kalilauge zu Aethylenoxyd  $\text{CH}_2^-\text{CH}_2$  zersetzt wird:

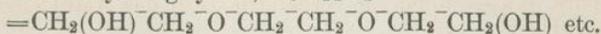


Neben dem Aethylenglycol entstehen zugleich sog. Polyäthylenglycole, deren Constitution folgende ist:

Diäthylenglycol

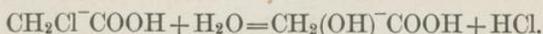


Triäthylenglycol,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4$



Diese Polyglycole stehen demnach zum Glycol selbst in demselben Verhältniss, wie der gewöhnliche Aether zum Aethylalkohol.

Die von dem Glycol sich ableitende Säure ist die Glycolsäure oder, da sie ein Sauerstoffatom mehr enthält als die Essigsäure, Oxyessigsäure,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3 = \text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$ . Sie wird durch Kochen von Monochloressigsäure mit Wasser dargestellt:



Sie kann ferner durch Oxydation des Aethylenglycols in derselben Weise erhalten werden, wie die Essigsäure aus dem Alkohol.

Man ersieht aus der Formel der Glycolsäure, dass sie in sich die Eigenschaften sowohl eines Alkohols wie einer Säure vereinigen muss. Wenn man z. B. statt des Wasserstoffs in die Carboxylgruppe  $\text{COOH}$  Aethyl einführt, so erhält man  $\text{CH}_2(\text{OH})^-\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)$ , einen zusammengesetzten neutralen Aether der Glycolsäure, analog dem Essigäther; führt man dagegen das Aethyl statt des H des Hydroxyls in  $\text{CH}_2(\text{OH})$  ein, so erhält man  $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)^-\text{COOH}$ , eine neue Säure, die Aethylglycolsäure, die mit derselben Kraft Basen neutralisirt, wie die Glycolsäure selbst. Oder wenn man die Amidogruppe statt des Hydroxyls im Carboxyl einführt, so erhält man ebenfalls einen neutralen, dem Acetamid analogen

Körper:  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}(\text{NH}_2)$ , das Glycolsäureamid; dagegen beeinträchtigt die Amidogruppe statt des Hydroxyls im  $\text{CH}_2(\text{OH})$  nur wenig die sauren Eigenschaften der Glycolsäure, man erhält auf diese Weise eine sogenannte Amidosäure:  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ , die Amidoessigsäure oder das Glycocoll. Wir sehen zugleich in der Perspective eine Anzahl von isomeren Körpern, je nachdem die Substitution an dem einen oder dem anderen Kohlenstoff stattfindet, werden aber nur die allerwichtigsten hier anführen.

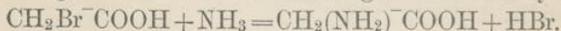
Die Glycolsäure stellt eine weisse, bei 80° schmelzende, nicht unzersetzt destillirbare, zerfliessliche Krystallmasse dar, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist. Sie bildet Salze, Aether und Aethersäuren. Durch Phosphorchlorid entsteht das Glycolsäurechlorid:

$$3 \text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH} + 2 \text{PCl}_3 = 3 \text{CH}_2\text{ClCOCl} + 2 \text{PH}_3\text{O}_3,$$

welches mit Monochloracetylchlorid identisch ist und durch Wasser zu Monochloressigsäure und Salzsäure zersetzt wird:  $\text{CH}_2\text{ClCOCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{HCl}$ .

Von Substituten der Glycolsäure erwähnen wir nur das Glycolsäureamid,  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}(\text{NH}_2)$ , farblose Krystalle, leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich, und die

Amidoessigsäure,  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ , **Glycocoll**, **Glycin**, **Leimzucker**, welche durch Zersetzung des Leims mit Schwefelsäure und aus vielen im Thierorganismus enthaltenen Stoffen (Gallensäuren, Harnsäure, Hippursäure) entsteht. Monobromessigsäure und Ammoniak erzeugen ebenfalls Glycocoll:



Das Glycocoll bildet farblose, grosse, luftbeständige, bei 170° schmelzende, rhomboëdrische Krystalle, die ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol sind. Es ist eine schwache Säure, tauscht also das H des Carboxyls gegen Metalle aus, vereinigt sich aber auch mit Säuren, weil es sowohl Aminbase als Säure ist. Charakteristisch ist die Kupferverbindung  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ , welche durch Auflösen von Kupferoxyd in heisser Glycocollösung erhalten werden kann und beim Erkalten der Lösung in tief blauen Nadeln sich abscheidet.

Wie vom Glycol Polyglycole, so sind auch von der Glycolsäure Polyglycolsäuren bekannt, z. B. Diglycolsäure  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5 = \text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2.\text{O}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ , welche neben

der Glycolsäure bei ihrer Darstellung aus Monochloressigsäure entstehen.

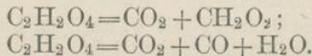
Die Glycolsäure bildet auch ein eigenthümliches Anhydrid, das Glycolid  $C_4H_4O_4 = O \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \quad CO \\ CO \quad CH_2 \end{array} \right\rangle O$ , ein weisses amorphes Pulver, welches beim Kochen mit Wasser oder Alkalien in Glycolsäure sich zurück verwandelt.

Von dem Aethan leiten sich ferner noch zwei aldehydartige Körper her (ausser dem gewöhnlichen Aldehyd):  $CHO \cdot CHO$  Glyoxal und  $CHO \cdot COOH$  Glyoxylsäure. Endlich leitet sich vom Aethan durch vollständige Hydroxylierung aller Wasserstoffatome her die

**Oxalsäure**, Kleesäure, *Acidum oxalicum*,  $COOH \cdot COOH$  oder  $C_2H_2O_4$ . Die Oxalsäure ist eine zweibasische Säure, denn sie enthält zwei Carboxyle.

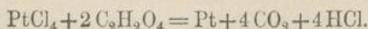
Die Oxalsäure kommt im Pflanzenreiche sehr verbreitet als Natrium-, Kalium- oder Calciumsalz, im Thierkörper als Calciumsalz vor. Sie entsteht durch Oxydation sehr vieler Kohlenstoffverbindungen, namentlich der Fette, Kohlenhydrate (Zucker, Stärke, Gummi, Holzfaser) und wird aus Sägemehl durch Schmelzen mit Kalium- oder Natriumhydrat im Grossen dargestellt.

Die Oxalsäure krystallisirt in grossen wasserhellen Krystallen des monosymmetrischen Systems mit 2 Moleculen Krystallwasser:  $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ , welche sie bei  $100^\circ$  verliert. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wirkt giftig. Beim vorsichtigen Erhitzen auf  $150^\circ$  sublimirt sie, bei raschem Erhitzen zersetzt sie sich zum Theil in Kohlensäure und Ameisensäure, zum Theil in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser:



Vollständig erleidet sie die erstere Zersetzung beim Erwärmen mit Glycerin (s. S. 31), die letztere beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure.

Die Oxalsäure wirkt reducirend, so verwandelt sie Goldchlorid und Platinchlorid in die Metalle, indem sie selbst in Kohlensäure übergeht:



ebenso reducirt sie Braunstein zu Manganoxydulsalz, entfärbt Chamaeleonlösung etc.

Die Oxalsäure bildet zwei Reihen von Salzen, saure, in welchen ein H, und neutrale, in denen beide H durch Metalle vertreten sind. Auch Doppelsalze sind bekannt.

Von Wichtigkeit sind: das saure oxalsaure Kalium, Kleesalz, C<sub>2</sub>HKO<sub>4</sub>, wenig löslich in kaltem Wasser; das saure oxalsaure Ammonium, C<sub>2</sub>H(NH<sub>4</sub>)O<sub>4</sub>, welches beim Erhitzen Wasser abspaltet und Oxaminsäure giebt, COOH·CO(NH<sub>2</sub>), und das neutrale Ammoniumsalz, C<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, welches beim Erhitzen in gleicher Weise Oxamid giebt, CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·CO(NH<sub>2</sub>). Endlich das Kalksalz (C<sub>2</sub>CaO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O), welches in Wasser vollkommen unlöslich ist und sowohl als Erkennungsmittel für Oxalsäure, als auch zur Abscheidung derselben dient. Die Oxalate des Silbers und Quecksilbers zersetzen sich beim Erhitzen unter heftiger Explosion in Metall und Kohlensäure.

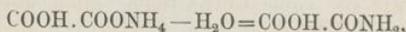
Die Oxalsäure bildet zwei Reihen Aether:

Methyloxalsäure  $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COO}(\text{CH}_3) \end{array}$ , und Oxalsäuremethyläther  $\begin{array}{c} \text{COO}(\text{CH}_3) \\ | \\ \text{COO}(\text{CH}_3) \end{array}$ , letzterer ein fester, bei 51° schmelzender, bei 162° siedender Körper, welcher zur Reindarstellung des Methylalkohols dient.

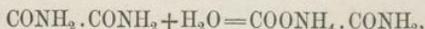
Aethyloxalsäure COOH·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und Oxalsäureäthyläther COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: letzterer eine bei 186° siedende, durch Wasser allmählich in Oxalsäure und Alkohol zersetzbare Flüssigkeit.

Die Oxalsäure bildet ferner zwei Amidosubstitutionsproducte, die Oxaminsäure und das Oxamid.

Oxaminsäure COOH·CONH<sub>2</sub>, durch Erhitzen des sauren oxalsauren Ammoniums zu erhalten:

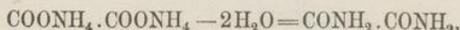


oder durch Kochen des Oxamids mit wässrigem Ammoniak, wobei das Ammoniumsalz der Aminsäure entsteht:

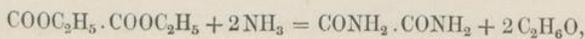


ist ein weisses krystallinisches Pulver.

Oxamid CONH<sub>2</sub>·CONH<sub>2</sub>, durch Destillation des neutralen oxalsauren Ammoniums:

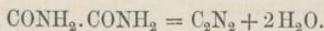


oder aus Oxalsäureäther und wässrigem Ammoniak darstellbar:



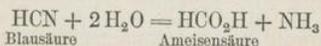
stellt ein weisses, in Wasser fast unlösliches Pulver dar.

Mit Phosphorsäureanhydrid auf 150° erhitzt, giebt es Cyan:



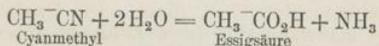
(Das Phosphorsäureanhydrid wirkt Wasser entziehend, weil es das Bestreben hat, sich in Phosphorsäure zu verwandeln.)

Das Cyan kann ebenso als das Nitril der Oxalsäure betrachtet werden, wie die Blausäure als Nitril der Ameisensäure, oder das Cyanmethyl als Nitril der Essigsäure. Unter Wasseraufnahme verwandeln sich ja alle Nitrile in die entsprechenden Säuren:



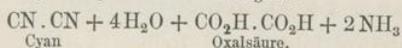
Blausäure

Ameisensäure



Cyanmethyl

Essigsäure



Cyan

Oxalsäure.

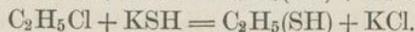
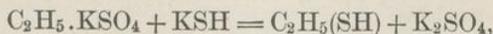
Wie man aus Oxalsäureäther und Ammoniak Oxamid erhält, so erhält man aus Oxalsäureäther und den Aminbasen substituirte Oxamide, so z. B. mit Aethylamin das Diäthyloxamid etc.

Durch Phosphorpentachlorid wird das Oxamid in die sehr leicht zersetzbare Verbindung  $\text{CCl}_2\text{NH}_2 \cdot \text{CCl}_2\text{NH}_2$  übergeführt, welche unter HCl Abspaltung zunächst in  $\text{CCl}=\text{NH} \cdot \text{CCl}=\text{NH}$ , dann in  $\text{CN} \cdot \text{CN}$  übergeht. Wählt man statt des Oxamids Dimethyloxamid  $\text{CONHCH}_3 \cdot \text{CONHCH}_3$  oder Diäthyloxamid, so erhält man durch Abspaltung von 3HCl aus den zuerst entstandenen Chlorverbindungen die Basen Chloroxalmethylin  $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClN}_2$  und Chloroxaläthylin  $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClN}_2$ .

### Sulfosubstitutionsproducte des Aethans.

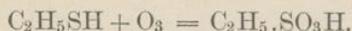
Die geschwefelten Abkömmlinge des Aethans sind nicht so zahlreich, wie die sauerstoffhaltigen, auch werden wir bei ihrer geringeren Wichtigkeit nur wenige von den bekannten hier aufführen.

Aethylmercaptan,  $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{SH})$  oder  $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$ , entsprechend dem Aethylalkohol, ist durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kalium oder Aethylchlorid mit Kaliumsulfhydrat KHS darzustellen:



Es ist eine farblose, höchst widrig riechende, bei 36°

siedende Flüssigkeit, ist wenig löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether und wird durch rauchende Salpetersäure zu Aethylsulfonsäure oxydirt:

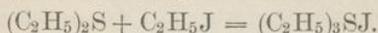


Destillirt man äthylschwefelsaures Kalium mit Schwefelkalium K<sub>2</sub>S, so erhält man

Aethylsulfid, Schwefeläthyl, (CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S oder C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>S (dem Aether entsprechend). Farblose, knoblauchartig riechende, bei 91° siedende Flüssigkeit, welche durch rauchende Salpetersäure zu Diäthylsulfon (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> oxydirt wird.

Die Oxydation der Mercaptane zu Sulfonsäuren und der Sulfide zu Sulfonen haben wir bei dem Methylmercaptan (S. 37) kennen gelernt.

Das Aethylsulfid vereinigt sich direct mit Jodäthyl:



Die Constitution dieser Verbindung ist  $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \rangle \text{S} \langle \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{J} \end{matrix}$  und ist das Jodid einer eigenthümlichen Base (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>S(OH) welche mit Säuren gerade so wie Kaliumhydrat unter Wasserabspaltung Salze bildet. Diese Verbindungen, in welchen der Schwefel als vierwerthiges Element auftritt, heissen Sulfinverbindungen, die von uns erwähnte Triäthylsulfinjodid etc.

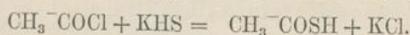
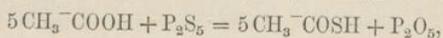
Destillirt man äthylschwefelsaures Kalium mit Kaliumbisulfid, so erhält man das

Aethylbisulfid, Zweifach Schwefeläthyl  $\begin{matrix} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{S} \\ | \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{S} \end{matrix}$  oder C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub>. Ihm entspricht keine Sauerstoffverbindung. Es ist dem Aethylsulfid ähnlich und siedet bei 151°.

Sulfaldehyd, CH<sub>3</sub>-CHS oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S, entsprechend dem Aldehyd. Er entsteht, wenn durch Aldehyd Schwefelwasserstoff geleitet wird. Zuerst bildet sich ein Oel, das durch Säuren zersetzt den Sulfaldehyd liefert. Er ist ein weisser, krystallinischer Körper, dem die Formel 3C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S = C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>S<sub>3</sub>

zukommt, so dass er eigentlich dem Paraldehyd  $C_6H_{12}O_3$  entspricht.

Thiacetsäure,  $CH_3COSH$  oder  $C_2H_4SO$ , entsprechend der Essigsäure. Phosphorpentasulfid,  $P_2S_5$ , und Essigsäure, oder Acetylchlorid,  $C_2H_3OCl$ , und Kaliumsulfhydrat,  $KHS$ , geben diese Säure:



Farblose, nach Essigsäure und Schwefelwasserstoff zugleich riechende, bei  $93^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche Salze und Aether bildet.

Durch Einwirkung von  $P_2S_5$  auf Essigsäureanhydrid entsteht Thiacetsäureanhydrid  $(CH_3CO)_2S$ , eine farblose, bei  $121^\circ$  siedende Flüssigkeit.

Endlich ist noch zu erwähnen die durch Einwirkung von schwefligsaurem Natrium oder Ammonium auf Jodäthyl zu erhaltende Aethylsulfonsäure,  $C_2H_5SO_3H$ , deren Salze gut bekannt sind. Sie ist identisch mit der durch Oxydation des Mercaptans erhaltenen.

### Nitrogensubstitutionsproducte des Aethans\*).

Aethylamin,  $C_2H_5(NH_2)$  oder  $C_2H_7N$ , aus Jodäthyl und Ammoniak oder aus Cyansäureäthyläther und Kalilauge darstellbar, ist eine farblose, ammoniakalisch riechende, bei  $18^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche mit Säuren gut krystallisirende Salze bildet.

Diäthylamin,  $(C_2H_5)_2NH$  oder  $C_4H_{11}N$ , aus Jodäthyl und Ammoniak darstellbar, siedet bei  $57^\circ$ .

Triäthylamin,  $(C_2H_5)_3N$  oder  $C_6H_{15}N$ , in gleicher Weise zu erhalten, siedet bei  $96^\circ$ .

Teträthylammoniumjodid,  $(C_2H_5)_4NJ$ , das Endproduct der Reaction von Ammoniak auf Jodäthyl, ist eine weisse Krystallmasse. Durch feuchtes Silberoxyd erhält man aus dem Jodid

\*) Wir müssen überall auf die entsprechenden Methylverbindungen verweisen, um die theoretischen Deductionen nicht zu häufig zu wiederholen.

Teträthylammoniumhydrat, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N.OH, eine dem Kaliumhydrat KOH ähnliche Base.

Durch Einwirkung von Aethylenchlorid, CH<sub>2</sub>Cl-CH<sub>2</sub>Cl, auf Ammoniak entstehen analoge Verbindungen:

Aethylendiamin CH<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>).CH<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>) oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,

Diäthylendiamin (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NH)<sub>2</sub>,

Triäthylendiamin (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N<sub>2</sub>.

Es sind Flüssigkeiten von basischem Charakter.

Das Glycolchlorhydrin vereinigt sich mit Ammoniak und Aminen, namentlich aber mit tertiären Aminbasen zu substituirten Ammoniumverbindungen, von denen die Verbindung mit Trimethylamin hervorzuheben ist: CH<sub>2</sub>(OH).CH<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl, Trimethyl-oxäthylammoniumchlorid. Das Hydrat CH<sub>2</sub>(OH).CH<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OH, ist auch in der Galle aufgefunden und ausserdem durch Einwirkung von Alkalien auf das im weissen Senfsamen vorkommende Sinapin erhalten worden und heisst Cholin oder Sinkalin. Es ist eine stark basische Verbindung, welche durch Jodwasserstoffsäure in CH<sub>2</sub>J.CH<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>J, Trimethyljodäthylammoniumjodid, übergeführt wird. Behandelt man dieses Jodid mit feuchtem Sil-

beroxyd, so entsteht Jodsilber und das Oxyd  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \text{N}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$ , welches auch aus der Gehirnsubstanz erhalten und Neurin genannt worden ist. Durch Oxydation von Cholin oder Neurin entsteht endlich

das Oxynurin  $\begin{array}{c} \text{CO}^-\text{O} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \text{N}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$ , welches in der Runkelrübe (Beta vulgaris) vorkommt, Betain heisst, und auch durch Erhitzen von Monochloressigsäure mit Trimethylamin erhalten werden kann.

Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Jodäthyl entsteht Nitroäthan, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> (isomer dem Salpetrigsäure-Aethyläther), eine bei 112° siedende Flüssigkeit.

Von den anderen Verbindungen, welche der C<sub>2</sub> Gruppe angehören, erwähnen wir nur noch, indem wir auf die Derivate des Grubengases verweisen:

Aethylphosphin, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>PH<sub>2</sub>, Siedep. 25°.

Diäthylphosphin, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PH, Siedep. 85°.

Triäthylphosphin, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P, Siedep. 127°.

Alle drei wie die entsprechenden Methylverbindungen zu erhalten. Sie können leicht oxydirt werden. Das Aethylphosphin zu Aethylphosphinsäure, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>PO(OH)<sub>2</sub>, das Diäthylphosphin

zu Diäthylphosphinsäure,  $(C_2H_5)_2PO(OH)$ , und das Triäthylphosphin zu Triäthylphosphinoxyd,  $(C_2H_5)_3PO$ .

Triäthylarsin,  $(C_2H_5)_3As$ , bei  $140^\circ$  siedende, an der Luft rauchende und beim Erwärmen an der Luft sich entzündende Flüssigkeit.

Triäthylstibin,  $(C_2H_5)_3Sb$ , bei  $158^\circ$  siedende, an der Luft rauchende und dann sich entzündende Flüssigkeit.

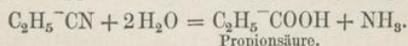
Zinkäthyl,  $(C_2H_5)_2Zn$ , bei  $118^\circ$  siedende und sofort an der Luft sich entzündende Flüssigkeit.

Quecksilberäthyl,  $(C_2H_5)_2Hg$ , bei  $159^\circ$  siedende, äusserst giftige Flüssigkeit.

Alle in analogen Reactionen wie die Methylverbindungen zu erhalten.

Endlich einige zusammengesetzte Aether:

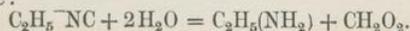
Cyanäthyl,  $C_2H_5^-CN$ , zu erhalten aus äthylschwefelsaurem Kalium und Cyankalium. Aetherisch riechende Flüssigkeit, welche bei  $98^\circ$  siedet und sich durch Kochen mit Alkalien oder Säuren in Ammoniak und Propionsäure zersetzt; es ist also die Brücke, um von der  $C_2$  Gruppe in die  $C_3$  Gruppe zu gelangen:



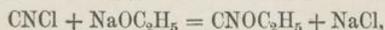
Es heisst deshalb Propionitril.

Es vereinigt sich mit Salzsäure und Alkohol zu salzsaurem Propionimidoäther  $CH_3.C(NH)OC_2H_5.HCl$ , aus welchem durch Ammoniak das salzsaure Propionamidin  $CH_3.C(NH)NH_2.HCl$  erhalten wird.

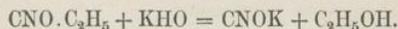
Isocyanäthyl,  $C_2H_5^-NC$ , zu erhalten aus Jodäthyl und Cyan Silber. Widerlich bitter riechende Flüssigkeit, welche bei  $79^\circ$  siedet. Es zerlegt sich durch Säuren sofort in Aethylamin und Ameisensäure:



Cyansäure-Aethyläther,  $CNO^-C_2H_5$ , erhalten aus Chlorcyan und Natriumalkoholat:



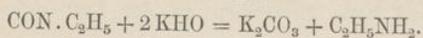
ist eine nicht ohne Zersetzung destillirbare, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche mit Kaliumhydrat in Kaliumcyanat und Alkohol sich zersetzt:



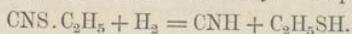
Isocyansäure-Aethyläther,  $CON^-C_2H_5$ , erhalten durch trockene Destillation von cyansaurem Kalium mit äthylschwefelsaurem Kalium. Farblose Flüssigkeit mit starkem, die Augen reizendem Geruch, bei  $60^\circ$  siedend. Mit ihm zugleich entsteht der

Cyanursäure-Aethyläther,  $C_3O_3N_3.(C_2H_5)_3$ ; grosse bei  $85^\circ$

schmelzende Krystalle, die bei 276° sieden. Mit Kali gekocht zerfällt sowohl der Isoeyansäureäther wie der Cyanursäureäther in Aethylamin und kohlenstoffsaures Kalium:



Sulfocyanäthyl, CNS.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Erhalten durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kalium mit Sulfoeyankalium. Unangenehm riechende, bei 146° siedende Flüssigkeit. Mit nascirendem Wasserstoff giebt es Blausäure und Aethylmercaptan:



Aethylsenföl, CSN.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Erhalten wie das Methylsenföl, ist eine farblose, nach Senföl riechende, bei 134° siedende Flüssigkeit. Mit nascirendem Wasserstoff giebt es Aethylamin und Methylsulfaldehyd:

