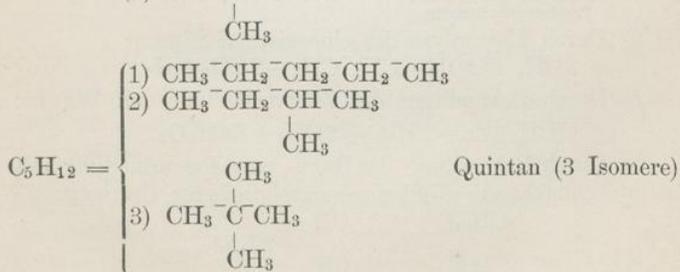
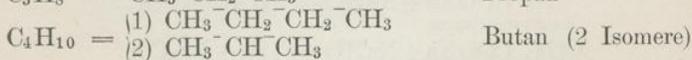
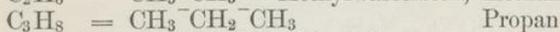
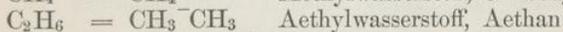
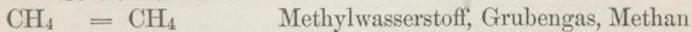


## Rückblick.

Die grosse Anzahl von Körpern, welche wir jetzt schon kennen gelernt haben, lassen sich, wie wir gesehen haben, auf wenige zurückführen, die durch alle Kohlenstoffreihen hindurch mit ihren Haupteigenschaften stets wiederkehren. Wir haben die Alkohole, die Aldehyde, die Säuren, die Chloride etc. sich wiederholen sehen, überall die gleichen Reactionen zeigend. Wir wollen nun die Hauptklassen hier noch einmal kurz betrachten, nicht nach dem Kohlenstoff, sondern nach dem Grade der Substitution geordnet.

Zuerst sind es die Verbindungen, welche nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, die Kohlenwasserstoffe, die unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen, von ihnen wieder zuvörderst die gesättigten Kohlenwasserstoffe.

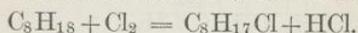
So kennen wir:





Die niederen Glieder dieser Reihe, bis zum Butan, sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, das Quintan ist schon eine niedrig siedende Flüssigkeit, und der Siedepunkt der höheren Glieder, welche z. B. im Petroleum enthalten sind, steigt bis über 360°. Natürlich ist der Siedepunkt der verschiedenen Isomeren einer Kohlenstoffreihe verschieden.

Diese gesättigten Kohlenwasserstoffe charakterisiren sich durch die Schwierigkeit, mit welcher sie angegriffen werden, d. h. Substitutionsproducte liefern. Nur bei wenigen im Sonnenlichte, bei den meisten dagegen erst in höherer Temperatur gelingt es, den Wasserstoff durch Chlor zu ersetzen:

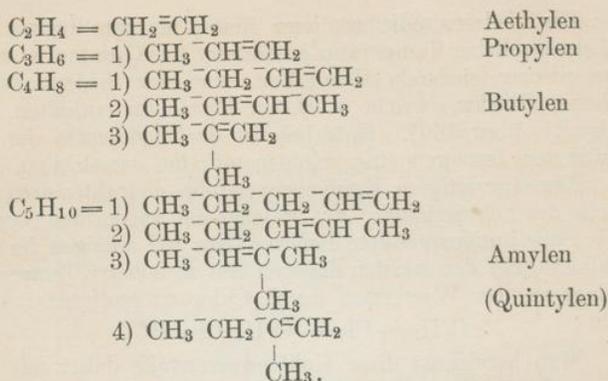


Man bezeichnet diese Kohlenwasserstoffe daher mit dem Namen Paraffine. Ihre gemeinschaftliche Formel ist  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Ferner nennt man solche Kohlenwasserstoffe (und alle organischen Verbindungen) homolog, welche bei gleicher Constitution durch Substitution je eines  $\text{CH}_3$  für ein H aus einander entstanden gedacht werden können. So sind alle Kohlenwasserstoffe dem Grubengas homolog, dagegen ist Quintan 4) dem Butan 1) nicht homolog. Diejenigen endlich, in welchen je ein Kohlenstoff mit höchstens zwei anderen Kohlenstoffen verbunden ist, in denen also jeder Kohlenstoff wenigstens noch zwei Wasserstoffatome enthält, sind normal constituirt. In unserem kleinen Schema sind die normalen Kohlenwasserstoffe stets als erste hingestellt worden.

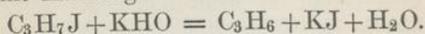
Die allgemeine Regel für Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  ist die, dass je ein Kohlenstoff stets nur mit einer Affinität an einem andern Kohlenstoff haftet.

### Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

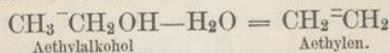
Sobald die Kohlenstoffatome mit mehr als je einer Affinität an einander haften, entstehen die ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Der einfachste Fall ist der, dass zwei Kohlenstoffe mit je zwei Affinitäten an einander gebunden sind, während die anderen in regelmässiger Lagerung wie die gesättigten Kohlenwasserstoffe zusammenhängen. Man erhält so die Verbindungen von der allgemeinen Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ .



Diese Kohlenwasserstoffe entstehen durch Zersetzung vieler organischer Körper bei hoher Temperatur, ferner aus den einatomigen Alkoholen durch wasserentziehende Substanzen (conc. Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid etc.), dann aus den Chloriden, Bromiden oder Jodiden durch Behandeln derselben mit Kalilauge:

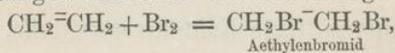


Namentlich leicht zerfallen die secundären und tertiären Alkohole und deren Halogenderivate unter Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

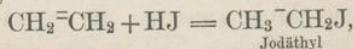


Die ersten Glieder dieser Reihe (Aethylen, Propylen, Butylen) sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, die höheren flüssig oder fest.

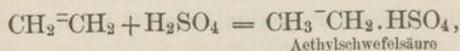
Sie vereinigen sich leicht mit den Halogenen:



mit den Halogenwasserstoffsäuren:



mit Schwefelsäure:

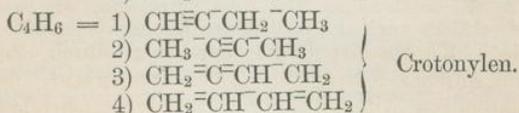
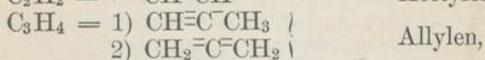


und bilden Verbindungen, die sich von den gesättigten Kohlen-

wasserstoffen ableiten. Es wird also die doppelte Bindung leicht gelöst. Ferner werden sie durch Wasser anziehende Stoffe, Schwefelsäure etc. leicht polymerisirt. Sie führen den Namen Olefine.

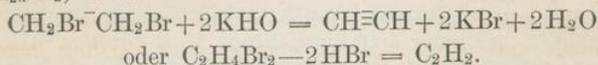
Es existiren aber noch ungesättigte Verbindungen, in denen entweder Kohlenstoff mit mehr als je zwei Affinitäten gebunden ist, oder in denen mehr als zwei Kohlenstoffatome unter sich mit je zwei Affinitäten haften.

1. Reihe der  $C_nH_{2n-2}$ .

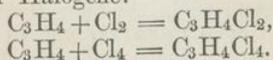


$C_5H_8$  Quintonylen,  $C_6H_{10}$  Hexonylen etc.

Die Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-2}$  entstehen durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf die Verbindungen  $C_nH_{2n}Br_2$ , z. B.:



Diese Kohlenwasserstoffe vereinigen sich leicht mit 2 und mit 4 Atomen der Halogene:



2. Reihe der  $C_nH_{2n-4}$ .

Es sind nur höhere Glieder bekannt:  $C_5H_6$  Valylen und eine sehr grosse Anzahl  $C_{10}H_{16}$  (die Terpene), die Mehrzahl der ätherischen Oele, von denen die wichtigsten später abgehandelt werden sollen. Man sieht leicht, wie gross die Zahl der Isomeren von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}$  sein kann.

3. Reihe der  $C_nH_{2n-6}$ . Die ausserordentlich grosse Zahl und Wichtigkeit einer besonderen Gattung dieser Verbindungen (die aromatischen Verbindungen) hat frühzeitig die Chemiker veranlasst, sie als geschlossenes Ganze für sich zu behandeln. Wir werden sie bald kennen lernen. Auch die

an Wasserstoff noch ärmeren Kohlenwasserstoffe werden später beschrieben werden.

Die beiden im Handel vorkommenden Stoffe, das Petroleum und das Paraffin, sind Gemenge von sehr vielen Kohlenwasserstoffen sowohl der Reihe  $C_nH_{2n+2}$  als auch  $C_nH_{2n}$ . Wie nämlich die Kohlenwasserstoffe der niedrigsten Ordnung ( $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$  etc.) bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, und die höherer Ordnung ( $C_6H_{14}$ ,  $C_8H_{18}$ ,  $C_{10}H_{22}$ ,  $C_{12}H_{26}$  etc.) flüssig sind, so sind die noch complicirter zusammengesetzten ( $C_{30}H_{62}$  etc.) fest, und es unterscheiden sich Petroleum und Paraffin hauptsächlich dadurch, dass ersteres die Kohlenwasserstoffe bis  $C_{20}$ , das andere von  $C_{20}$  bis  $C_{27}$  in weitaus überwiegender Menge enthält.

Das Petroleum kommt an vielen Orten, namentlich in Amerika vor und ist durch langsame Zersetzung organisirter Wesen (Thiere und Pflanzen) entstanden. Das rohe Petroleum, wie es der Erde entquillt, enthält auch die niedrigsten Kohlenwasserstoffe, die zum grösseren Theile aus der Petroleumquelle gasförmig entweichen, zum Theil jedoch gelöst bleiben. Wegen seines Gehalts an gasförmigen Kohlenwasserstoffen und an sehr niedrig siedenden beginnt das rohe Petroleum schon bei mässig erhöhter Temperatur zu sieden und hat wegen seiner leichten Brennbarkeit Veranlassung zu vielen Unglücksfällen gegeben. Es wird deshalb jetzt rectificirt, d. h. es wird der Destillation unterworfen und nur der zwischen  $150^\circ$  und  $300^\circ$  siedende Antheil als eigentliches Petroleum in den Handel gebracht.

Die bis  $150^\circ$  siedenden Antheile werden ebenfalls benutzt, und zwar liefert der unter  $100^\circ$  übergehende Theil den Petroleumäther, *Aether petrolei*, der zwischen  $100^\circ$  und  $150^\circ$  destillirende Theil das Benzin oder Ligroin, welches als Auflösungsmittel für Fette, Harze, Kautschuk benutzt wird. Wegen ihrer Feuergefährlichkeit erheischen beide bei ihrer Handhabung Vorsicht.

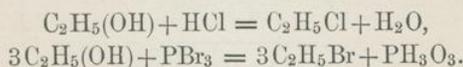
Im Petroleum ist auch Paraffin enthalten, d. h. es sind in den flüssigen Kohlenwasserstoffen auch feste gelöst. Das Paraffin wird jedoch meist durch trockene Destillation des Holzes, der Braunkohlen, des bituminösen Schiefers gewonnen und ist eine weisse wachsähnliche, fettige Substanz, die über  $300^\circ$  siedet und bei ca.  $40^\circ$  schmilzt.

### Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

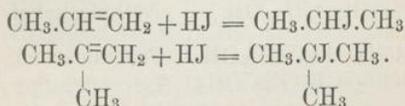
Von den gesättigten sowohl wie von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen leiten sich durch Substitution eines oder mehrerer Wasserstoffatome die Chloride, Bromide, Jodide her. Die Anzahl der Isomeren ist bei ihnen noch grösser als bei den Kohlenwasserstoffen selbst, da z. B. von dem  $C_2H_6$  durch

Substitution von 2Cl schon die beiden Isomeren  $\text{CH}_2\text{Cl}^-\text{CH}_2\text{Cl}$  (Aethylenchlorid) und  $\text{CH}_3^-\text{CHCl}_2$  (Aethylidenchlorid) sich herleiten, vom  $\text{C}_2\text{H}_4$  oder  $\text{CH}_3^-\text{CH}_2^-\text{CH}_3$  schon durch Substitution eines Cl für ein H die beiden  $\text{CH}_3^-\text{CH}_2^-\text{CH}_2\text{Cl}$  und  $\text{CH}_3^-\text{CHCl}^-\text{CH}_3$  bekannt sind.

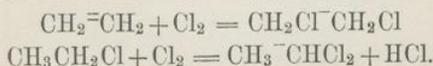
Die Monochloride, Bromide und Jodide werden gewöhnlich dargestellt aus den einatomigen Alkoholen, indem man diese entweder mit den gasförmigen Wasserstoffsäuren digerirt, oder indem man sie mit Phosphorchlorid, -bromid, -jodid behandelt:



Sie entstehen ferner durch Einwirkung von Chlor und Brom auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe, dann durch Addition der Halogenwasserstoffsäuren zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wobei das Halogen sich an dasjenige Kohlenstoffatom anlagert, welches mit der geringsten Menge Wasserstoff verbunden ist:

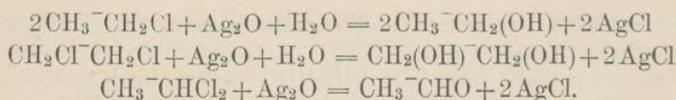


Die Bichloride, Bibromide, Bijodide werden dargestellt durch Einleiten von Chlor, oder Brom, oder Jod entweder in die Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , wobei die beiden Halogene an zwei verschiedene Kohlenstoffe sich lagern, oder in die Monochloride, -bromide, -jodide, wodurch hauptsächlich die Bichloride etc., gebildet werden, in denen die beiden Chlor etc. an demselben Kohlenstoff haften:



Die anderen Chloride etc. werden durch weiteres Einwirkenlassen von Chlor etc. auf die Chloride etc. gebildet.

Durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd werden die Halogene durch Hydroxyl ersetzt, und so Alkohole, Glycole, Aldehyde etc. gebildet:



Durch Digestion mit einem Kalium- oder Silbersalz erhält man die verschiedensten ätherartigen Verbindungen; mit Cyankalium das Cyanid, mit Sulfoeyankalium das Sulfoeyanid, mit essigsauerm Silber den Essigäther etc. etc.

Durch Wasserstoff im Status nascendi werden die Kohlenwasserstoffe zurückgebildet\*).

### Hydroxylderivate.

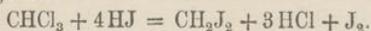
#### 1. Alkohole.

##### a) Einwerthige Alkohole:

$\text{CH}_4\text{O} = \text{CH}_3\text{OH}$	Methylalkohol	Sdp. 65°
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O} = \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	Aethylalkohol	Sdp. 79°
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O} = \begin{cases} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3 \end{cases}$	Propylalkohol	Sdp. 97°
	Isopropylalkohol	Sdp. 83°
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2(\text{OH}) \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2(\text{OH}) \\ \text{CH}_3\text{-C(OH)(CH}_3\text{)-CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$	Butylalkohol	Sdp. 117°
	Secundärer Butylalkohol	Sdp. 98°
	Isobutylalkohol	Sdp. 108°
	Trimethylcarbinol	Sdp. 82°

\*) Die Jodwasserstoffsäure wirkt sowohl substituierend als reducirend. Aus Glycerin und HJ erhält man Isopropyljodid:

$\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH(OH)-CH}_2(\text{OH}) + 5\text{HJ} = \text{CH}_3\text{-CHJ-CH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{J}_2$   
aus Erythrit,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$ , secundäres Jodbutyl,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$ ; aus Chloroform Methylenjodid:

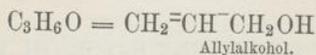


$C_5H_{12}O$	{	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2(OH)$ Normalamylalkohol	Sdp. 137°
		$CH_3-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_3$ Propylmethylecarbinol	Sdp. 119°
		$(C_2H_5).CH(OH).C_2H_5$ Diäthylecarbinol	Sdp. 117°
		$CH_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{CH}}-CH_2-CH_2-(OH)$ Gährungsamylalkohol	Sdp. 130°
		$CH_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{CH}}(OH)-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{CH}}-CH_3$ Isopropylmethylecarbinol	Sdp. 108°
		$CH_3-CH_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{C}}(OH)-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{CH}}_3$ Aethyldimethylecarbinol	Sdp. 97°
$C_6H_{14}O$	{	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ Normaler Hexylalkohol	Sdp. 158°
		$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$ Butylmethylecarbinol	Sdp. 137°
		$CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_3$ Propyläthylecarbinol	Sdp. 134°
		$(CH_3)_3.C.CH(OH).CH_3$ Pinakolyalkohol	Sdp. 120.5°
		$(CH_3)_2.C(OH).C_3H_7$ Propyldimethylecarbinol	Sdp. 115°
		$(CH_3)_2.C(OH).CH(CH_3)_2$ Isopropyldimethylecarbinol	Sdp. 113°
		$(C_2H_5)_2.C(OH).CH_3$ Diäthylmethylecarbinol	Sdp. 120°
$C_7H_{16}O$	{	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2(OH)$ Normaler Heptylalkohol	Sdp. 175°
		$(C_3H_7)_2.CH(OH)$ Dipropylecarbinol	Sdp. 150°
		$(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH(CH_3)_2$ Diisopropylecarbinol	Sdp. 132°
		$(C_2H_5)_3.C(OH)$ Triäthylecarbinol	Sdp. 142°
		$(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CH(CH_3)_2$ Dimethylisobutylecarbinol	Sdp. 130°
		$(CH_3)_3.C.C(OH).(CH_3)_2$ Pentamethyläthol	Sdp. 132°

$C_8H_{18}O$	}	Normaler Octylalkohol	Sdp. 192°
		Hexylmethylcarbinol	Sdp. 179°
		Propyldiäthylcarbinol	Sdp. ca. 150°
$C_9H_{20}O$		Nonylalkohol	Sdp. ca. 200°
$C_{10}H_{22}O$		Decatylalkohol	Sdp. ca. 212°
$C_{16}H_{33}(OH)$	}	Cetylalkohol	bei gewöhnlicher Temperatur fest.
$C_{27}H_{55}(OH)$		Cerotylalkohol	
$C_{30}H_{61}(OH)$		Melissylalkohol	

Die Constitution der sechs letzten Alkohole ist nicht bekannt. Die Zahl der möglichen Isomeren in ihnen ist sehr gross.

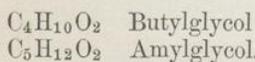
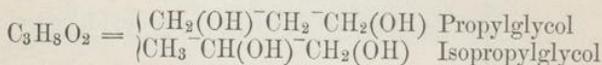
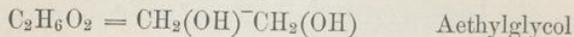
Endlich:



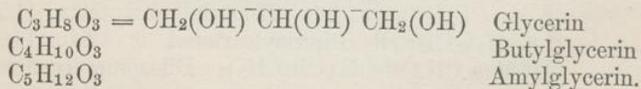
Aether dieser Alkohole:

$C_2H_6O = CH_3-O-CH_3$	Methyläther	Sdp. -21°
$C_3H_8O = CH_3-O-C_2H_5$	Methyläthyläther	+11°
$C_4H_{10}O = C_2H_5-O-C_2H_5$	Aethyläther	+35.5°
$C_6H_{14}O = C_4H_9-O-C_2H_5$	Butyläthyläther etc.	

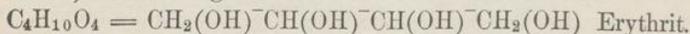
b) Zweiwertige Alkohole, Glycole.



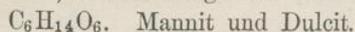
c) Dreiwertige Alkohole, Glycerine.



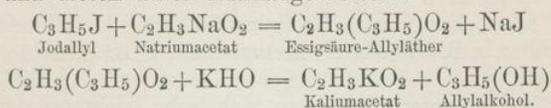
d) Vierwertige Alkohole.



e) Sechswertige Alkohole.



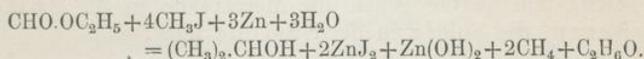
Die Alkohole können aus den entsprechenden Aldehyden oder Ketonen oder den Säureanhydriden durch nascirenden Wasserstoff dargestellt werden. Sie können ferner aus den Chloriden, Bromiden oder Jodiden der Kohlenwasserstoffe ausser durch feuchtes Silberoxyd noch in der Weise erzeugt werden, dass man die Chloride etc. durch ein Salz einer organischen Säure in einen zusammengesetzten Aether überführt und diesen durch Kalilauge zersetzt:



Ausserdem entstehen sie durch die Einwirkung der Zinkverbindungen der Kohlenwasserstoffreihe auf Säurechloride (s. S. 130) z. B.:



und durch die Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Jodid und Ameisensäureäther:



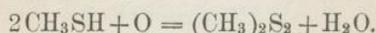
Man unterscheidet primäre Alkohole, welche bei der Oxydation den Aldehyd und die Säure derselben Kohlenstoffreihe liefern, secundäre Alkohole, welche bei der Oxydation ein Keton derselben Kohlenstoffreihe liefern, bei weiterer Oxydation aber in Säuren niederer Kohlenstoffreihen zerfallen, und tertiäre Alkohole, welche sofort durch oxydirende Mittel in Säuren niederer Reihen zerfallen. Die secundären und tertiären Alkohole spalten leicht die Elemente des Wassers ab und liefern Kohlenwasserstoffe von der Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Die normalen Alkohole besitzen den höchsten Siedepunkt unter ihren Isomeren, die primären einen höheren als die secundären, und diese wiederum einen höheren als die tertiären. Regelmässigkeiten der Siedepunktsdifferenz zwischen homologen Körpern scheinen zu existiren, ein Gesetz ist noch nicht erkannt.

Die Aether werden aus den Alkoholen dargestellt entweder durch Einwirkung des Chlorids etc. auf die Natriumverbindung des Alkohols, oder durch Behandlung des Alkohols mit Schwefelsäure.

Den Alkoholen entsprechen die Mercaptane, welche statt des alkoholischen Sauerstoffatoms ein Schwefelatom enthalten, z. B.  $\text{CH}_3\text{SH}$  Methylmercaptan,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  Aethylmercaptan etc. Sie werden durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat KHS auf die Chloride, Bromide oder Jodide dargestellt und besitzen schwach saure Eigenschaften, da sie das H des SH leicht durch Metalle austauschen lassen.

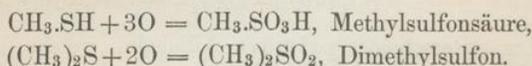
Den Aethern entsprechen in gleicher Weise die Sulfide, durch Einwirkung von Kaliumsulfid auf die Chloride etc. darstellbar, z. B.  $\text{CH}_3\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_3$  Methylsulfid,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  Aethylsulfid etc.

Die Mercaptane oxydiren sich sehr leicht an der Luft nach folgender Gleichung:



Es entstehen also aus ihnen die Disulfide.

Aber sowohl die Mercaptane wie die Sulfide können durch stärkere Oxydationsmittel (Salpetersäure) weiter oxydirt werden und hierbei gehen die Mercaptane in die Sulfonsäuren, die Sulfide in die Sulfone über:

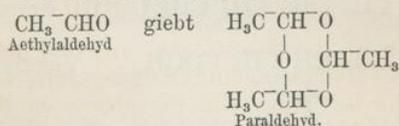


## 2. a) Aldehyde:

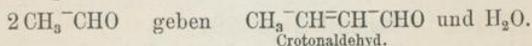
$\text{CH}_2\text{O} = \text{HCHO}$	Methylaldehyd	
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} = \text{CH}_3\text{-CHO}$	Aethylaldehyd	21°
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$	Propylaldehyd	49°
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O} = \begin{cases} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO} \\ \text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CHO} \end{cases}$	Butylaldehyd	75°
	Isobutylaldehyd	61°
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$	Normal-Valeraldehyd	Sdp. 102°
$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CHO}$	Gährungsvaleraldehyd	Sdp. 93°
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	Capronaldehyd	Sdp. 121°
$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	Oenanthaldehyd	Sdp. 154°

Die Aldehyde entstehen durch Oxydation der primären Alkohole oder durch Destillation des Kalksalzes der entsprechenden Säure mit ameisensaurem Kalk. Mit nascirendem Wasserstoff liefern sie einen primären Alkohol. Sie können leicht zu den entsprechenden Säuren oxydirt werden und zwar ausser durch die gewöhnlichen Oxydationsmittel auch durch Silberoxyd, wobei ausser dem Silbersalz der Säure metallisches Silber als spiegelnder Ueberzug der inneren Gefässwandfläche (Silberspiegel) entsteht.

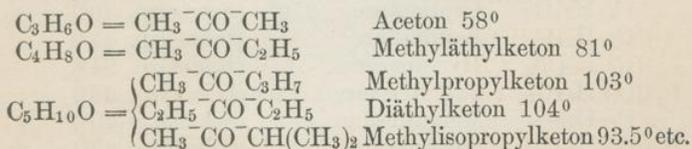
Die Aldehyde polymerisiren sich leicht, indem drei oder mehr Molecüle zu einem einzigen sich zusammenlagern. Diese Polymerisation denken wir uns in der Weise vor sich gehend, dass der Sauerstoff eine Affinität vom Kohlenstoff loslöst, dadurch entsteht sowohl am betreffenden Kohlenstoff wie am Sauerstoff eine freie Affinität, welche durch den Sauerstoff, beziehungsweise Kohlenstoff eines anderen Molecüls neutralisirt wird.



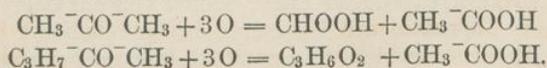
In gleicher Weise condensiren sich zwei Mol. Aldehyd unter Wasserabspaltung zu einem Mol.



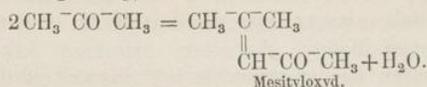
#### b) Ketone.



Die Ketone entstehen durch Oxydation der secundären Alkohole oder durch Destillation der Salze organischer Säuren. Mit nascirendem Wasserstoff liefern sie einen secundären Alkohol. Durch Oxydation zerfallen die Ketone in zwei Säuren mit geringerem Kohlenstoffgehalt. Dabei bleibt die CO Gruppe fast stets bei dem kleineren Rest, z. B.:



Auch die Ketone können sich condensiren, natürlich ebenfalls unter Wasserabspaltung, z. B.:



### 3. a) Einbasische Säuren.

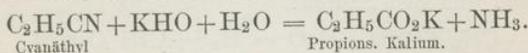
$\text{CH}_2\text{O}_2$	=	$\text{HCOOH}$ (Schmelzp. + 8°)	Ameisensäure	99°
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	=	$\text{CH}_3\text{-COOH}$ (Schmelzp. + 17°)	Essigsäure	118°
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	=	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$	Propionsäure	141°
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	=	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} \\ \text{CH}_3\text{-CH-COOH} \\ \quad   \\ \quad \text{CH}_3 \end{array} \right.$	Buttersäure	163°
			Isobuttersäure	154°
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	=	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-COOH} \\ \quad   \\ \quad \text{CH}_3 \end{array} \right.$	Normal-Valeriansäure	185°
			Valeriansäure	175°
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	}	Normale Capronsäure	Sdp.	205°
			Isocapronsäure	Sdp.
$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$		Oenanthsäure	224°	
$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$		Caprylsäure	236°	(Schmelzp. 17°)
$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$		Pelargonsäure	254°	(Schmelzp. 12°)
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$		Caprinsäure	270°	(Schmelzp. 30°)
$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$		Laurinsäure		(Schmelzp. 44°)
$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$		Myristinsäure		(Schmelzp. 54°)
$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$		Palmitinsäure		(Schmelzp. 62°)
$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$		Margarinsäure		(Schmelzp. 60°)
$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$		Stearinsäure		(Schmelzp. 69°)
$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$		Arachinsäure		(Schmelzp. 75°)
$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$		Behensäure		(Schmelzp. 76°)
$\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2$		Hyänasäure		(Schmelzp. 77°)
$\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}_2$		Cerotinsäure		(Schmelzp. 79°)
$\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$		Melissinsäure		(Schmelzp. 91°)

Die niederen Glieder dieser Säuren (bis zur Caprylsäure) sind mit Ausnahme der Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig. Sie sind unzersetzt flüchtig und erzeugen auf

Papier einen wieder verschwindenden Fettfleck. Sie sind in Wasser löslich, doch nimmt ihre Löslichkeit mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab, so dass die letzten Glieder schon sehr schwer löslich sind.

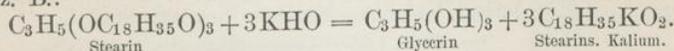
Die höheren Glieder dagegen sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, erzeugen auf Papier einen nicht wieder verschwindenden Oelfleck und sind bei gewöhnlichem Luftdruck nicht ohne Zersetzung flüchtig, können aber im stark luftverdünnten Raum destillirt werden.

Diese Säuren entstehen ausser durch Oxydation der ihnen entsprechenden primären Alkohole und Aldehyde noch durch Kochen der eigentlichen Cyanide mit Basen oder Säuren, z. B.:



Cyanäthyl Propions. Kalium.

Sie entstehen ferner durch Kochen ihrer Aether mit Basen, z. B.:



Stearin Glycerin Stearins. Kalium.

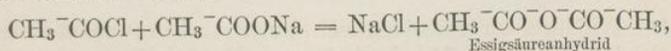
Endlich entstehen die Säuren durch Einwirkung von Chloriden etc. der Kohlenwasserstoffe auf Natriumacetessigäther und Zerlegen der so gewonnenen substituirten Acetessigäther mit Kalilauge (vergl. S. 96).

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstehen aus den Säuren die Chloride, indem das OH durch Cl ausgetauscht wird:



Die sog. Säurechloride, welche ausserdem noch durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Salz der Säure erhalten werden können, tauschen sehr leicht das Cl gegen andere Elemente oder Gruppen aus. Durch Wasser werden aus ihnen die Säuren regenerirt.

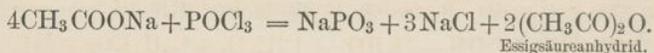
Aus den Säuren können ferner die Anhydride erhalten werden entweder durch die Einwirkung des Säurechlorids auf ein Salz der Säure:



Essigsäureanhydrid

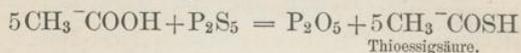
oder direct durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf

ein Salz der Säure, wenn letzteres im Ueberschuss angewendet wird:

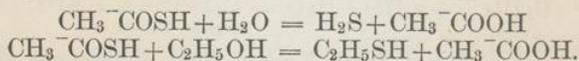


Die Säureanhydride zersetzen sich leicht. Wasser erzeugt aus ihnen wieder die ursprüngliche Säure.

Durch Phosphorpentasulfid werden aus den Säuren die sog. Thiosäuren erzeugt:



Die Thiosäuren werden durch Wasser zersetzt zu Schwefelwasserstoff und den ursprünglichen Säuren, durch Alkohol zu Mercaptan und den Säuren:



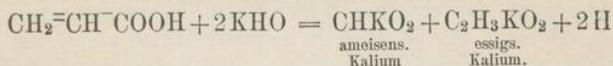
Bei den niederen normalen Fettsäuren findet mit wachsendem Kohlenstoffgehalt eine Abnahme des spec. Gewichts statt.

Essigsäure	Sp.	Gew. 1.05	Capronsäure	Sp.	Gew. 0.93
Propionsäure	„	„ 0.99	Heptylsäure	„	„ 0.92
Buttersäure	„	„ 0.95	Octylsäure	„	„ 0.91
Valeriansäure	„	„ 0.94	Nonylsäure	„	„ 0.90.

$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	Acrylsäure Sdp. 140°
	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	Crotonsäure Sdp. 182°
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	Isocrotonsäure Sdp. 182°
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	$\text{CH}_2=\text{C} \begin{cases} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_3 \end{cases}$	Methacrylsäure Sdp. 160°
$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$		{ Angelicasäure Schp. 45°, Sdp. 185° Tiglinsäure Schp. 65°, Sdp. 198.5°
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$		{ Hydrosorbinsäure Sdp. 208.5° Brenzterebinsäure Sdp. 207° Aethylcrotonsäure Schp. 41°
$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$		Hypogäasäure Schp. 33°
$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$		Oelsäure Schp. 14°
$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$		Erucasäure Schp. 34°.

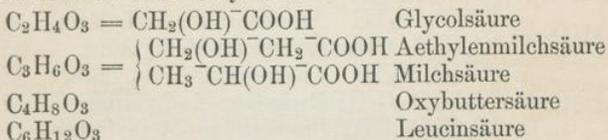
Diese Säuren unterscheiden sich von den oben erwähnten bei gleichem Kohlenstoffgehalt durch den Mindergehalt von 2 H, sie sind ungesättigte Säuren, welche noch zwei Atome Cl, Br, J

aufzunehmen vermögen. Beim Schmelzen mit KHO zerfallen sie in zwei Säuren niederer Reihe, wobei meist das Molecül an der Stelle der doppelten Bindung bricht, z. B.:



Die höheren Glieder dieser Säuren heissen Oelsäuren.

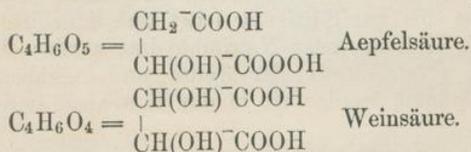
b) Einbasische Säuren mit alkoholischem Hydroxyl, Glycolsäuren oder Oxysäuren.



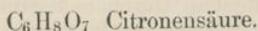
c) Zweibasische Säuren:

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	Oxalsäure	
$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$	Malonsäure	Schp. 132°
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	{ Bernsteinsäure	„ 180°
	{ Isobernsteinsäure	„ 130°
$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$	{ Glutarsäure	„ 97°
	{ Brenzweinsäure	„ 112°
	{ Aethylmalonsäure	„ 112°
	{ Dimethylmalonsäure	„ 170°
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$	Adipinsäure	„ 148°
$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$	Pimelinsäure	„ 114°
$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$	Suberinsäure	„ 140°
$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$	Sebacinsäure	„ 127°
$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_4$	Roccellsäure	„ 132°

d) Zweibasische Säuren mit alkoholischem Hydroxyl:



e) Dreibasische Säuren:



Die einbasischen Säuren liefern, wenn sie als Salz für sich oder mit einem Salz einer anderen organischen Säure gemischt, der trockenen Destillation unterworfen werden, ein Keton; wenn das eine der beiden Salze ein ameisen-saures ist, einen Aldehyd, der ja auch in gewisser Weise als Keton betrachtet werden kann, in welchem der Kohlenwasserstoff durch H vertreten ist:

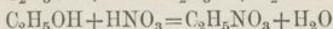
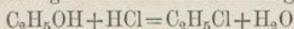
#### 4. Zusammengesetzte Aether.

$C_2H_4O_2 =$	$CHO_2 \cdot CH_3$	Ameisensäure-Methyläther	33°
$C_3H_6O_2 =$	$CHO_2 \cdot C_2H_5$	Ameisensäure-Aethyläther	55°
	$C_2H_3O_2 \cdot CH_3$	Essigsäure-Methyläther	55°
$C_4H_8O_2 =$	$CHO_2 \cdot C_3H_7$	Ameisensäure-Propyläther	85°
	$C_2H_3O_2 \cdot C_2H_5$	Essigsäure-Aethyläther	77°
	$C_3H_5O_2 \cdot CH_3$	Propionsäure-Methyläther	
$C_5H_{10}O_2 =$	$CHO_2 \cdot C_4H_9$	Ameisensäure-(Iso-)Butyläther	ca. 100°
	$C_2H_3O_2 \cdot C_3H_7$	Essigsäure-Propyläther	ca. 102°
	$C_3H_5O_2 \cdot C_2H_5$	Propionsäure-Aethyläther	99°
	$C_4H_7O_2 \cdot CH_3$	Buttersäure-Methyläther	95° etc.

Die zusammengesetzten Aether, deren höhere Glieder sehr viele Isomerien zeigen, und die ausserdem mit den fetten Säuren isomer sind, jedoch sich von diesen in ihrer Constitution hauptsächlich dadurch unterscheiden, dass in ihnen an einer Stelle Kohlenstoff an Kohlenstoff nicht direct gebunden ist, sondern dass die Bindung durch Sauerstoff vermittelt wird, werden dargestellt, indem ein Salz (gewöhnlich das Natrium- oder Silbersalz) einer fetten Säure mit einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure der Destillation unterworfen wird, oder indem man ein solches Salz mit dem Chlorid, Bromid oder Jodid eines Alkohols digerirt, oder endlich, indem man durch ein Gemenge von Säure und Alkohol Salzsäuregas bis zur Sättigung leitet und destillirt. Durch Kochen mit Kalium- oder Natriumhydrat werden sie in das Kaliumsalz (Natriumsalz) der Säure und Alkohol zerlegt. Durch Ammoniak werden sie in das Säureamid und Alkohol verwandelt.

Wie mit den organischen Säuren bilden die Alkohole auch mit den anorganischen Säuren zusammengesetzte Aether, welche wegen ihrer Reactionsfähigkeit bei bequemer Darstellbarkeit vielfach zur Bereitung neuer Verbindungen benutzt werden. Sind ja die Chloride,

Bromide und Jodide, welche oben besprochen worden sind, nichts anderes als die aus den Alkoholen und Salzsäure, bez. Brom- oder Jodwasserstoffsäure gewonnenen zusammengesetzten Aether:



Namentlich zeichnet sich das saure schwefelsaure Aethyl, die Aethylschwefelsäure, durch die Häufigkeit ihrer Verwendung statt der Chloride etc. aus.

### Aminbasen.

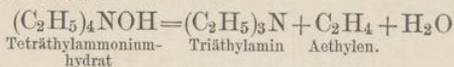
$CH_3.NH_2$	Methylamin	
$(CH_3)_2NH$	Dimethylamin	
$(CH_3)_3N$	Trimethylamin	Sdp. 9°
$C_2H_5.NH_2$	Aethylamin	Sdp. 19°
$(C_2H_5)(CH_3)NH$	Methyläthylamin	
$(C_2H_5)_2NH$	Diäthylamin	Sdp. 57°
$(C_2H_5)_3N$	Triäthylamin	Sdp. 96°
$C_3H_7(NH_2)$	Propylamin und Isopropylamin	
$C_4H_9(NH_2)$	Butylamin und Isobutylamin	
$C_5H_{11}(NH_2)$	Amylamin	
$(C_5H_{11})_2NH$	Diamylamin	
$(C_5H_{11})_3N$	Triamylamin	
$CH_2(NH_2)$		
	Aethylendiamin	
$CH_2(NH_2)$		
$CH_2-NH-CH_2$		
	Diäthylendiamin etc.	
$CH_2-NH-CH_2$		

Die Amine haben basische Eigenschaften, bilden mit Säuren Salze und geben mit Platinchlorid schwerlösliche Doppelverbindungen, z. B.  $(CH_3NH_2.HCl)_2PtCl_4$ .

Die Ammoniumbasen  $(CH_3)_4NJ$  Tetramethylammoniumjodid etc. sind charakteristisch für die Fünfwertigkeit des Stickstoffs.

Die primären Aminbasen können in die secundären übergeführt werden, diese in die tertiären, diese endlich in die Ammoniumverbindungen. Die Amine sind unzersetzt flüchtig, die substituirten Ammoniumhydrate zerfallen bei der Destil-

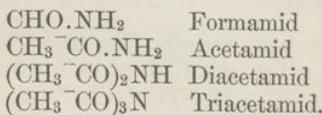
lation in die tertiären Aminbasen, einen Kohlenwasserstoff  $C_nH_{2n}$  und Wasser:



Einzige Ausnahme macht das Tetramethylammoniumhydrat, welches nicht  $CH_2$  und  $H_2O$  neben Trimethylamin liefert, sondern  $CH_4O$  Methylalkohol.

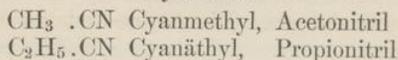
Man erkennt eine Aminbase, ob sie primär, secundär oder tertiär ist, daran, dass man sie in das vierfach substituirte Ammoniumsalz zu verwandeln sucht. Liegt z. B. eine Base von der Formel  $C_3H_9N$  vor, welche sowohl Trimethylamin  $(CH_3)_3N$  (tertiär), als auch Aethylmethylamin  $C_2H_5 \cdot CH_3 \cdot NH$  (secundär), als auch Propylamin  $C_3H_7 \cdot NH_2$  (primär) sein kann, so führt man durch Digestion mit Aethyljodid die Aethylgruppe bis zur Sättigung ein. Man erhält im ersten Falle eine Verbindung  $(CH_3)_3 \cdot C_2H_5 \cdot NJ = C_5H_{14}NJ$ , im zweiten Falle  $C_2H_5 \cdot CH_3 \cdot (C_2H_5)_2NJ = C_7H_{18}NJ$ , im dritten Falle  $C_3H_7 \cdot (C_2H_5)_3NJ = C_9H_{22}NJ$ , also drei von einander unterschiedene Körper. Lässt sich also nur noch ein Aethyl für H substituiren, um die Ammoniumverbindung zu erhalten, so ist es eine tertiäre Aminbase, lassen sich zwei Aethyle in die Verbindung einführen, so ist es eine secundäre Aminbase, lassen sich dagegen noch drei Aethyle einführen, so ist es eine primäre Aminbase.

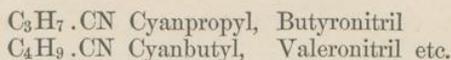
Wie die Amine sich von den Alkoholen ableiten, indem das Hydroxyl derselben durch die Amidogruppe ersetzt ist, so leiten sich von den Säuren ebenfalls durch Austausch des Hydroxyls gegen die Amidogruppe die Amide her:



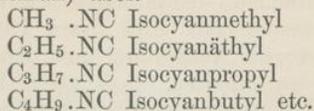
Den Aminen entsprechen in ihrer Constitution die Phosphine, die Arsine und Stibine, die wir jedoch nicht nochmals einzeln anführen.

Cyanäther.





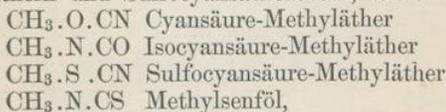
Die Cyanide werden durch Einwirkung von Cyankalium auf die Chloride etc. erhalten und gehen durch Kochen mit Alkalien oder Säuren in die Säuren der nächst höheren Ordnung (und Ammoniak) über.



Die Isocyanide entstehen neben den Cyaniden bei deren Darstellung. Ausserdem werden sie durch Einwirkung von Cyansilber (2 Mol.) auf die Jodide (1 Mol.), und durch Einwirkung von Chloroform auf die primären Amine bei Gegenwart von Kaliumhydrat erhalten. Sie werden leicht durch Säuren in die Amine und Ameisensäure zersetzt.

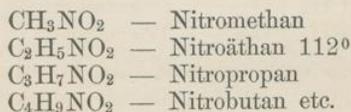
Aus den Cyaniden entstehen durch Einwirkung von Salzsäure und einem Alkohol die Imidoäther, z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \cdot \text{HCl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CN} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$ , salzsaurer Acetimidoäther, aus denen durch Ammoniak die Amidine erhalten werden können, z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \cdot \text{HCl}$  salzsaures Acetamidin.

Ebenso wie von Cyaniden giebt es zwei Reihen von Cyansäureäthern und Sulfocyansäureäthern, z. B.



die wir jedoch hier nicht mehr anführen.

#### Nitroverbindungen.



Diese den Salpetrigsäure-Aethern isomeren Verbindungen werden durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf die Jodide erhalten und gehen durch nascirenden Wasserstoff in die Amine über.

## Sulfosäuren.

$\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H}$	Methylsulfonsäure
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{H}$	Aethylsulfonsäure
$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{H}$	Propylsulfonsäure
$\text{CH}_2 \cdot (\text{SO}_3\text{H})_2$	Methylensulfonsäure etc.

Die Sulfosäuren sind den primären Schwefligsäure-Aethern isomer. Ihr Ammoniumsalz wird durch Digestion von neutralem schwefligsaurem Ammonium mit den Chloriden, Bromiden oder Jodiden erhalten. Ausserdem können sie durch Oxydation der Mercaptane gewonnen werden.

Endlich sind die Metallverbindungen der Kohlenwasserstoffe noch zu erwähnen, namentlich die Zink- und Quecksilberverbindungen:

$(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$	Zinkmethyl
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$	Zinkäthyl etc.
$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$	Quecksilbermethyl
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$	Quecksilberäthyl etc.

Sie werden durch Einwirkung des Metalls auf die Jodide erhalten und eignen sich wegen ihrer grossen Fähigkeit, das Metall durch andere Elemente oder durch Atomgruppen auszutauschen, zur Darstellung neuer Verbindungen.