

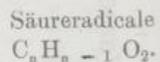
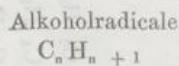
## Spezieller Theil.

### Erster Abschnitt.

#### A. Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

##### Erste Reihe.

##### Allgemeine Formel



##### I. Alkoholradicale.

(Vergl. Tabelle I, Columne 1.)

Sie gehören einer homologen Reihe an.

Die hierher gehörigen Radicale bilden eine vielgliedrige homologe Reihe, deren Verbindungen zu den beststudirten und wichtigsten der organischen Chemie zählen.

In ihrem chemischen Charakter gleichen sie dem Wasserstoff; ihre gasförmigen und in Dampf überführbaren Verbindungen zeigen dieselben Condensationsverhältnisse wie die entsprechenden Wasserstoffverbindungen, die isolirt sind sogar zum Theil wie der Wasserstoff brennbare Gase, und sie können auch den Wasserstoff Aequivalent für Aequivalent ohne Aenderung des Volumens der Verbindungen vertreten. Sie sind einatomig, d. h., sie sind einem Aequivalent Wasserstoff äquivalent, oder mit anderen Worten: sie vertreten 1 H in den Typen.

Die Alkoholradicale dieser Reihe verbinden sich mit Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Chlor, Jod, Brom und Fluor, auch mit Metallen. Letztere Verbindungen haben zuweilen den Charakter gepaarter Radicale (metallhaltige Radicale).

Verbindungen derselben.

Jedem der Alkoholradicale entspricht ein Aether und ein Alkohol, zusammengesetzte Aether oder Ester: Verbindungen von Säuren mit den Alkoholradicalen, und Aethersäuren. Die Verbindungen mit Salzbildnern sind die Haloidäther.

Aether, Alkohole, Ester, Aethersäuren, Haloidäther.

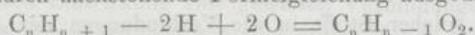
Die Verbindungen der Alkoholradicale mit Schwefel und den übrigen Elementen der Schwefelgruppe verhalten sich den Sulfüren der Metalle analog. Die Schwefelverbindungen bilden so wie einige Schwefelmetalle Sulphydrate, die sogenannten Mercaptane.

Sulfüre und Mercaptane.

Durch den Einfluss oxydirender Agentien gehen die Alkohole unter Verlust von 2 Aeq. Wasserstoff in Aldehyde über, und diese verwandeln sich durch Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in eigenthümliche Säuren.

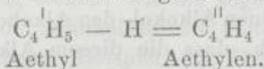
Aldehyde und eigenthümliche Säuren.

Der Uebergang der Alkoholradicale in die correspondirenden Säureradicale wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:



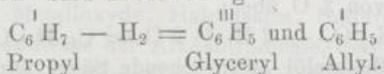
Durch Verlust von 1 Aeq. Wasserstoff gehen die Alkoholradicale unserer Reihe in dem ölbildenden Gase entsprechende polymere Kohlenwasserstoffe, die selbst zweiatomige Radicale sind, über.

Durch Verlust von 1 Aeq. H gehen sie in zweiatomige,



durch Verlust von 2 Aeq. H in ein- oder dreiatomige neue Radicale über.

Durch Verlust von 2 Aeq. Wasserstoff verwandeln sie sich in Radicale, die bald ein- bald dreiatomig sind.



Ihr Wasserstoff kann durch Chlor, Brom etc. substituirt werden, und sie können den Wasserstoff im Ammoniak ersetzen.

Der Wasserstoff in den Alkoholradicalen kann durch Chlor und andere Salzbildner zum Theil oder ganz substituirt werden.

Anderseits haben diese Radicale eine merkwürdige Beziehung zum Ammoniak. Der Wasserstoff im Ammoniak ist nämlich Aequivalent für Aequivalent durch Alkoholradicale vertretbar. Durch eine derartige Substitution des Wasserstoffs im Ammoniak entstehen die sogenannten Ammoniakbasen oder Amine.

Einige der Alkoholradicale sind isolirt.

Einige von den Alkoholradicalen sind isolirt dargestellt, und dann bei gewöhnlicher Temperatur entweder gasförmig, oder sehr flüchtige Flüssigkeiten, welche ebenso wie der freie Wasserstoff, dessen Analoga sie sind, unter gewöhnlichen Bedingungen keine ausgesprochenen Affinitäten zeigen, wohl aber unter Mitwirkung von Licht, Wärme und Elektricität.

Allgemeine Betrachtungen über die Beziehungen der Alkoholradicale.

Die Alkoholradicale, ihre Verbindungen, ihre Derivate und Substitutionsproducte stehen in mehr oder minder inniger Beziehung zu den Fetten, den ätherischen Oelen, den Alkaloiden, den Kohlehydra-

ten, und selbst zu den Albuminaten, sie gehören sowohl in theoretisch-chemischer als auch in physiologischer Hinsicht zu den wichtigsten Stoffen der organischen Chemie.

Da sie alle homologen Reihen angehören, so ist auch der Platz für jene Verbindungen und Derivate, die noch nicht entdeckt und dargestellt sind, schon im Voraus genau bestimmt, und ihre Existenz im Wege der Induction erschlossen. Da die physikalischen Eigenschaften der Glieder homologer Reihen je nach der Stellung der Glieder gewisse Gesetzmässigkeiten zeigen (vergl. Siedepunktsregelmässigkeiten), so können wir sogar die Eigenschaften solcher noch gar nicht entdeckter Verbindungen im Voraus bestimmen.

Von dem Momente an, wo ein Körper als Alkohol, als Aether, oder überhaupt als die Verbindung eines Alkoholradicals erkannt ist, ergibt sich von selbst eine grosse Reihe von Stoffen, die aus diesem Körper erhalten werden müssen, und da unter diesen Verbindungen nicht selten solche sind, die man schon dargestellt hat, oder die durch den Lebensprocess der Thiere und Pflanzen erzeugt werden, deren Beziehungen zu Alkoholradicalen aber man bis dahin nicht kannte, so erhält man durch die Einreihung solcher Stoffe in die Verbindungen der Alkoholradicale oft merkwürdige Anschlüsse. So kannte man vorher die Baldriansäure als einen Bestandtheil der Baldrianwurzel, und als Zersetzungsproduct der Fette durch oxydirende Agentien. Als man aber das gereinigte Kartoffelfuselöl als einen Alkohol, den Alkohol des Amyls,  $C_{10}H_{12}O_2$ , erkannt hatte, ergab sich, dass die diesem Alkohol von obiger Formel entsprechende Säure keine andere wie die Baldriansäure sein könne. Alkohole gehen in die ihnen correspondirenden Säuren durch Verlust von 2 H und Aufnahme von 2 O über:



Die dem Kartoffelfuselöl entsprechende Säure muss daher die Formel  $C_{10}H_{10}O_4$  haben. Dies ist aber die Zusammensetzung des Valerian- oder Baldriansäurehydrats. Sind diese Voraussetzungen richtig, so muss man durch Behandlung des Kartoffelfuselöls mit oxydierenden Agentien Baldriansäure erhalten, was denn in der That auch der Fall ist. So hat ein näheres Studium des ätherischen Oels einer auf New-Jersey wachsenden Pflanze, der *Gaultheria procumbens*, ergeben, dass man es als eine Verbindung eines Alkoholradicals, des Methyls mit Salicylsäure, betrachten könne. Wirklich zerfällt das Gaultheriaöl durch Behandlung mit Kali in Methylalkohol und salicylsaures Kali, und durch Destillation von Methylalkohol, Salicylsäure und Schwefelsäure lässt sich Gaultheriaöl künstlich darstellen.

Beziehungen zu den Fetten.

Mit den Fetten stehen die Verbindungen der Alkoholradicale insofern in naher Beziehung, als einerseits die eigenthümlichen Säuren, welche den Alkoholen correspondiren, zum Theil wirkliche Bestandtheile der Fette sind, zum Theil aber sich aus letzteren durch Oxydationsvorgänge bilden, und als andererseits der chemische Typus der neutralen Fette

selbst wieder, wie weiter unten erörtert werden wird, der der zusammengesetzten Aether ist.

Von denjenigen Stoffen, die man unter dem Namen der ätherischen Oele zusammenzufassen pflegt, sind einige als Aldehyde, andere als zusammengesetzte Aether erkannt worden, und dadurch der Nachweis geliefert, dass wengleich die Verbindungen der Alkoholradicale zum grossen Theile Kunstproducte sind, sie doch auch durch den Lebensprocess erzeugt werden können.

zu den ätherischen Oelen.

Die Beziehung der Alkoholradicale zu den Kohlehydraten ist eine genetische, insofern aus den Kohlehydraten zunächst durch Gährungsvorgänge und trockne Destillation Alkohole, Aldehyde und andere hierher gehörige Verbindungen erzeugt werden. Doch ist es wohl möglich, dass die Kohlehydrate selbst zu freilich mehratomigen Alkoholen zählen. Auch zu den Albuminaten stehen die Alkoholradicale vorzugsweise in genetischer Beziehung, indem unter deren Oxydationsproducten Aldehyde und Aldehydsäuren nachgewiesen sind.

zu den Kohlehydraten.

zu den Albuminaten.

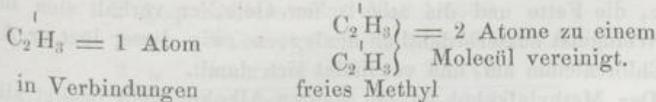
Von der Beziehung der Alkoholradicale zum Ammoniak war bereits die Rede. Durch Einwirkung von gewissen Verbindungen der Alkoholradicale auf Ammoniak können wir eine grosse Menge organischer Basen oder Alkaloide künstlich darstellen, und es ist sehr wahrscheinlich, dass auch die natürlich vorkommenden Alkaloide zu den Alkoholradicalen in einer ähnlichen Beziehung stehen, wie die sogenannten Ammoniakbasen.

zu den Alkaloiden.

Die Verbindungen der Alkoholradicale bieten nicht nur das genauest erforschte und vollständigste Beispiel der Homologie dar, sondern sie enthalten auch Repräsentanten aller Arten chemischer Verbindungen: Säuren, Basen, indifferente Stoffe, Verbindungen vom Charakter des Wasserstoffs, der Metalloxyde, Haloidsalze, Sulfüre, der Salze u. s. w. Das erste Glied der Reihe der Alkoholradicale, deren allgemeine Formel C<sub>n</sub>H<sub>n+1</sub> ist, ist das Methyl C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, jedes nächstfolgende Glied enthält je zwei CH mehr. Ziehen wir vom Methyl C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ab, so bleibt H, der typische Repräsentant aller dieser Radicale.

### M e t h y l.

Symb. Me.



Das isolirte Methyl ist ein farb- und geruchloses, in Wasser sehr wenig lösliches Gas von 1,036 specif. Gewicht, welches auch bei -15° C. noch nicht condensirt wird. Es ist brennbar, und brennt angezündet mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme, ähnlich dem Grubengas.

Eigenschaften.

In Alkohol ist das Methylgas auch nur wenig löslich, concentrirte

106 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.

Schwefelsäure, rauchende Salpetersäure und Kalilauge wirken darauf nicht ein. Es verbindet sich auch nicht direct mit Sauerstoff, Schwefel, Jod, und im Dunkeln auch nicht mit Chlor. Im Lichte dagegen vereinigen sich gleiche Volumina Chlorgas und Methylgas ohne Volumensverminderung zu Chlorwasserstoffsäure und einem anderen noch nicht genau studirten Gase.

Darstellung. Ein Atom Methyl entspricht 2 Volumina, ein Molekül 4 Volumina. Man erhält das Methyl, wenn man Jodmethyl mit metallischem Zink in einer zugeschmolzenen Glasröhre längere Zeit einer Temperatur von 150° C. aussetzt. Es bildet sich dabei Jodzink, Zinkmethyl und freies Methyl, welches in dem zugeschmolzenen Rohr durch seinen eigenen Druck verdichtet wird. Beim Oeffnen des Rohrs wird es gasförmig, und kann über Quecksilber aufgefangen werden. Das Methyl bildet sich ausserdem bei der Zersetzung von Cyanäthyl durch Kalium, und bei der Einwirkung galvanischer Ströme auf eine concentrirte Lösung von essigsaurem Kali.

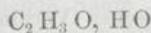
### Verbindungen des Methyls.

Die wichtigeren der Verbindungen des Methyls sind nachstehende:

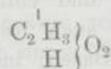
#### Methylalkohol.

Syn. Methyloxydhydrat, Holzgeist, Holzalkohol.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Eigenschaften. Der vollkommen gereinigte Methylalkohol stellt eine farblose, bewegliche Flüssigkeit dar von 0,807 specif. Gew. von eigenthümlichem geistigem Geruch, und brennendem Geschmack. Er siedet bei 65° C. und destillirt ohne Zersetzung über. Der Methylalkohol oder Holzgeist ist brennbar, und brennt mit derselben wenig leuchtenden Flamme, welche den Weingeist charakterisirt. Mit Wasser, Weingeist und Aether mischt er sich in allen Verhältnissen, und wirkt so wie der Weingeist innerlich genommen, im concentrirtesten Zustand als Gift, und verdünnt berauschend. Der Methylalkohol löst etwas Schwefel und Phosphor auf, ferner viele Harze, die Fette und die ätherischen Oele, er verhält sich überhaupt dem Weingeist ausserordentlich analog, so wie dieser löst er Aetzbaryt und Chlorecalcium auf, und verbindet sich damit.

Der Methylalkohol ist ein wahrer Alkohol, und besitzt alle einem solchen zukommende chemische Charaktere. Durch Behandlung mit Säuren geht er in Methyläther über, unter der Einwirkung oxydirender Agentien verliert er zunächst 2 Aeq. H und nimmt 2 Aeq. O auf, und geht dadurch in Ameisensäure über.

Das Aldehyd des Methylalkohols ist noch nicht dargestellt.

In Berührung mit Platinmohr verwandeln sich seine Dämpfe sehr rasch in Ameisensäure unter bemerkbarer Wärmeentwicklung.

Concentrirte Schwefelsäure mit Holzgeist gemischt veranlasst zunächst die Bildung von Methylschwefelsäure, die beim Erhitzen allmählig in Methoxyd, Schwefelsäure-Methyläther, schwefligsaures und kohlen-saures Gas zerfällt.

Durch die Einwirkung der Salzbildner auf Holzgeist entstehen man-nigfache Zersetzungsproducte, bei der Destillation von Holzgeist mit Chlorkalk bildet sich Chloroform (s. d.).

Gemische von Holzgeist mit Wasser besitzen ein höheres specifisches Gewicht, wie reiner Methylalkohol. Da die specifischen Gewichte sol-cher Mischungen in bestimmten Verhältnissen gekannt sind, so kann man nach vorhandenen Tabellen den Gehalt derartiger Mischungen an Me-thylalkohol leicht finden. Da der Holzgeist mancherlei Anwendung fin-det, und namentlich in England vielfach statt des Weingeistes benutzt wird, so geben wir nachstehend eine solche Tabelle.

Tabelle über die specifischen Gewichte von Gemischen aus Holzgeist und Wasser bei + 9° C.

Specif. Gew.	Procente Methylalkohol	Specif. Gew.	Procente Methylalkohol
0,8070	100	0,9429	40
0,8371	90	0,9576	30
0,8619	80	0,9709	20
0,8873	70	0,9751	10
0,9072	60	0,9857	5
0,9232	50		

Tabelle über den Gehalt von Mischun-gen von Methyl-alkohol und Was-ser.

Das Aequivalent des Methylalkohols entspricht 4 Volumina. Die Dampfdichte desselben wurde = 1,120 gefunden.

2 Aeq. Kohlenstoff	2 Vol.	1,6600
4 „ Wasserstoff	8 „	0,5536
2 „ Sauerstoff	2 „	2,2112

$$\frac{1 \text{ Aeq. Methylalkohol } 4 \text{ Vol. } 4,4248}{4} = 1,1062$$

Volumen-verhält-nisse.

Der Methylalkohol ist in dem bei der trocknen Destillation des Holzes gewonnenen Holzessig enthalten, jedoch in sehr geringer Menge, kaum mehr wie ein Procent. Um daraus rohen Holzgeist zu gewinnen, wird der Holzessig, der Essigsäure, Aceton, brenzliche Oele und mehrere

Darstel-lung.

andere Stoffe neben Methylalkohol enthält, mit Kalk neutralisirt und destillirt. Das Destillat: der käufliche Holzgeist, wird mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht, welches sich mit dem Methylalkohol verbindet; bei der Destillation im Wasserbade gehen die übrigen Stoffe über, während obige Verbindung in der Retorte zurückbleibt. Man setzt Wasser zu und destillirt abermals, wobei nun mit dem Wasser Methylalkohol übergeht, den man durch mehrmalige Destillation über Aetzkalk wasserfrei erhält.

Man erhält ferner reinen Methylalkohol durch Destillation von Oxalsäure-Methyläther mit Kalihydrat, oder von Gaultheriaöl (Methyl-Salicylsäure) mit Kali; er bildet sich ausserdem in reichlicher Menge, wenn man vorzugsweise aus Cellulose bestehende Substanzen mit der gleichen Menge Kalihydrat und etwas Wasser allmählig bis zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt.

Auf synthetischem Wege erhält man Methylalkohol durch längeres Erhitzen von Chlormethyl mit Kalilauge bis auf 100° C. Das Erhitzen muss aber mehrere Tage lang fortgesetzt werden.



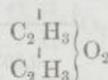
Methyläther.

Syn. Methyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Eigen-  
schaften.

Farbloses, ätherartig riechendes Gas von 1,617 specif. Gew. und bei — 16° C. noch nicht verdichtbar. Es ist entzündlich, und brennt mit wenig leuchtender, blassblauer Flamme. Gegen Pflanzenfarben ist es vollkommen neutral, und in Wasser ist es sehr löslich. Wasser absorbirt davon bei + 18° C. sein 37faches Volumen. In Weingeist ist es noch viel löslicher wie in Wasser. Trocken mit Chlorgas gemengt, explodirt es mit grosser Heftigkeit. Mit wasserfreier Schwefelsäure verbindet sich der Methyläther direct, in Schwefelsäurehydrat ist er in reichlicher Menge löslich.

Darstel-  
lung.

Nach der Formel  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  entspräche er 2 Vol., nach der Formel  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$  4 Vol.

Man erhält das Methyloxyd durch Erhitzen von Holzgeist mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure; man destillirt das Gemenge, und leitet die Dämpfe durch Kalilauge, welche schweflige Säure und andere Stoffe zurückhält.

Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Methyls.

Die hierher gehörigen Verbindungen sind sehr zahlreich, und von ihrem allgemeinen Charakter gilt das, was bereits im allgemeinen Theile S. 78, 79 über zusammengesetzte Aether und Aethersäuren angegeben wurde.

Wir werden hier nur die wichtigeren und zwar nur diejenigen mit anorganischen Säuren beschreiben, die mit organischen Säuren aber bei den betreffenden Säuren abhandeln.

Einbasische Säuren geben mit 1 Aeq. Methyl, zweibasische mit 2 Aeq. Methyl, und dreibasische mit 3 Aeq. Methyl neutrale Methyläther.

Die wichtigeren Bildungsweisen der neutralen zusammengesetzten Aether überhaupt und jener des Methyls sind folgende:

1. Destillation der betreffenden Säure mit dem Alkohol mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure,
2. Erhitzen eines Salzes der Säure mit anorganischer Basis mit Schwefelsäure und dem Alkohol, wobei ein schwefelsaures Salz und ein zusammengesetzter Aether entsteht,
3. Destillation einer Aethersäure mit dem Salze der betreffenden Säure,
4. Sättigen des Alkohols mit chlorwasserstoffsäurem Gase und nachherige Destillation mit der gewünschten Sauerstoffsäure, auch wohl durch Vermischen der Säure mit concentrirter Salzsäure und dem Alkohol,
5. Erhitzen des einfachen Aethers mit der Säure, oder des Alkohols mit der Säure in zugeschmolzenen Glasröhren,
6. Erhitzen der Jodverbindung des Alkoholradicals mit dem trocknen Silberoxydsalz der Säure.

Bildungsweisen der zusammengesetzten Aether.

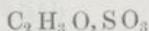
Die Aethersäuren im Allgemeinen und jene des Methyls erhält man meist durch Mischen der concentrirten Säure und längeres Stehenlassen oder Erwärmen. Die Flüssigkeit wird dann mit Kalk, Baryt oder Bleioxyd gesättigt, wodurch die überschüssige Säure entfernt wird, die mit diesen Basen unlösliche Niederschläge giebt, während die Aethersäure damit lösliche Salze liefert. Die die Aethersäure enthaltende Lösung wird abfiltrirt und durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure die Basis abgeschieden.

der Aethersäuren.

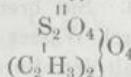
Schwefelsäure-Methyläther.

Syn. Schwefelsaures Methyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, ölige, knoblauchartig riechende Flüssigkeit von 1,324 spec. Gew., bei 188° C. siedend. Durch kaltes Wasser langsam, durch

Schwefelsäure-Methyläther.

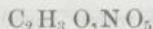
110 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale. kochendes sehr rasch in Methylalkohol und Methylschwefelsäure sich umsetzend.

Man erhält diesen Aether durch Destillation von 1 Thl. Holzgeist mit 8 — 10 Thln. Schwefelsäure, Waschen des öligen Destillats mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und wiederholte Rectification über gepulverten Aetzbaryt.

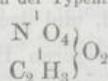
### Salpetersäure-Methyläther.

Syn. Salpetersaures Methyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Salpeter-  
säure-  
Methyl-  
äther.

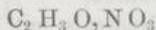
Farblose, schwach ätherartig riechende Flüssigkeit von 1,182 spec. Gew. und bei 66° C. siedend. Brennt angezündet mit gelber Flamme, der Dampf derselben detonirt bis auf 180° C. erhitzt. In Wasser wenig löslich.

Wird erhalten durch Vermischen von 1 Thl. Salpeter mit 1/2 Thl. Methylalkohol und 1 Thl. Schwefelsäure, wobei sich die Masse so erhitzt, dass der Aether von selbst überdestillirt.

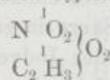
### Salpetrigsäure-Methyläther.

Syn. Salpetrigsaures Methyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Salpetrig-  
säure-  
Methyl-  
äther.

Bei — 12° C. siedende Flüssigkeit, bei gewöhnlicher Temperatur ein angenehm riechendes Gas.

Entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in Methylalkohol, so wie auch bei der Zersetzung des Brucins (s. d.) mit Salpetersäure.

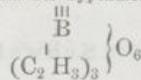
### Borsäure-Methyläther.

Syn. Borsaures Methyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Borsäure-  
Methyl-  
äther.

Farblose, penetrant riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, bei 72° C. siedend. Sie brennt mit grüner Flamme, Borsäuredämpfe austossend. Durch Wasser wird sie zersetzt.

Man erhält den Borsäuremethyläther durch Einwirkung von Chlorbor auf wasserfreien Methylalkohol:



## Aethersäuren des Methyls.

Nachstehende verdienen hier zunächst Erwähnung:

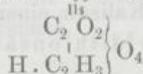
## Methyl-Kohlensäure

Syn. Saures kohlenstoffsaures Methoxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



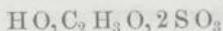
Ist nur in Verbindung mit Baryt, als Barytsalz bekannt. Dasselbe stellt perlmutterglänzende Schuppen dar, welche durch Wasser leicht in Methylalkohol und doppelt kohlenstoffsauren Baryt zersetzt werden.

Man erhält den methylkohlenstoffsauren Baryt, indem man in eine Auflösung von Baryt in Methylalkohol trocknes Kohlenstoffgas einleitet.

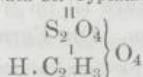
## Methyl-Schwefelsäure.

Syn. Saures schwefelstoffsaures Methoxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



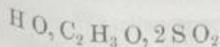
Sehr stark saure Flüssigkeit, bei vorsichtigem Verdunsten in farblosen Prismen krystallisierend, die sich in Wasser leicht lösen. Mit Basen bildet sie leicht krystallisirt zu erhaltende Salze. Das Kalk-, Baryt- und Bleisalz sind in Wasser leicht löslich.

Man stellt die Methylschwefelsäure dar, indem man 1 Thl. Holzgeist mit Schwefelsäurehydrat vermischt, mit Wasser verdünnt und die saure Flüssigkeit mit kohlenstoffsaurem Baryt sättigt. Man filtrirt und dampft ab, wobei sich der methylschwefelsaure Baryt in Krystallen ausscheidet. Löst man dieses Salz in Wasser, fällt den Baryt durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure aus und verdunstet im luftleeren Raume, so erhält man die Methyl-Schwefelsäure.

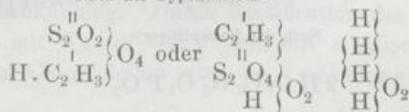
## Methyldithionsäure.

Syn. Methyl-schwefelige Säure, saures schwefelstoffsaures Methoxyd. Methylunter-schwefelsäure.

Nach der Radicaltheorie:



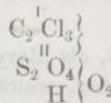
Nach der Typentheorie:



(n. Kekulé) Typus.

Stark saure, ölige Flüssigkeit, welche bis auf 130° C. erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen. Bildet mit Basen neutrale lösliche Salze.

Man erhält diese Aethersäure durch Behandlung von Methylbisulfür mit Salpetersäure. Man gewinnt sie endlich aus rein anorganischen Stoffen, was ein hohes theoretisches Interesse gewährt. Bringt man nämlich Schwefelkohlenstoff mit feuchtem Chlorgas zusammen, so bildet sich allmählich ein krystallinischer Körper, der, mit verdünntem Kali behandelt, das Kalisalz einer Säure gibt, die keine andere ist, als die Trichlormethyl-dithionsäure:



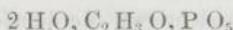
aus dieser kann durch Zink unter Mitwirkung des galvanischen Stroms allmählich sämtliches Chlor entfernt, und wieder durch Wasserstoff ersetzt werden. Hierbei entsteht zuerst Dichlormethyl-, dann Chlor-methyl-dithionsäure.

#### Monomethylphosphorsäure.

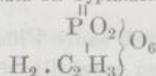
Mono-  
methyl-  
phosphor-  
säure.

Diese Säure ist im freien Zustande nicht bekannt, sondern nur in einigen Salzen. Die Formel der freien Säure wäre:

Nach der Radicaltheorie:



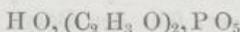
Nach der Typentheorie:



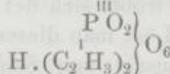
Das Kalksalz krystallisirt mit 4 Aeq. Wasser in glänzenden Blättchen, das Barytsalz ebenso.

#### Bimethylphosphorsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



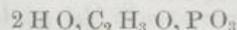
Bimethyl-  
phosphor-  
säure.

Sehr saurer Syrup, beim Erhitzen in Methylalkohol und Phosphorsäure zerfallend. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser.

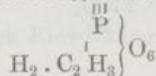
Man erhält beide Säuren durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Methylalkohol.

#### Methyl-phosphorige Säure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Methyl-  
phospho-  
rige Säure.

Fadenziehender, sehr saurer Syrup, beim Erhitzen in Holzgeist und

phosphorige Säure zerfallend. Ihre Salze sind sämmtlich amorph, sehr leicht löslich in Wasser.

Die methyl-phosphorige Säure bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorchlorür,  $PCl_3$ , auf Methylalkohol.

Eine sehr interessante Aethersäure des Methyls: Methylsalicylsäure, ist das in der Parfümerie angewandte höchst fein und lieblich riechende Gaultheriaöl, *Winter-green-oil*, wir werden seine nähere Beschreibung aber erst dann geben, wenn wir die Verbindungen des uns jetzt noch unbekanntes Radicals Salicyl besprechen.

### Haloidäther des Methyls.

#### Chlormethyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



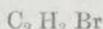
Farbloses Gas, bei  $-18^\circ C$ . noch nicht verdichtbar, ätherartig riechend und mit grünesäumter Flamme brennend. In Wasser wenig löslich. Durch längere Einwirkung von Chlor geht es unter Substitution des Wasserstoffs in verschiedene gechlorte Producte über (s. unten).

Chlor-methyl.

Man erhält das Chlormethyl durch Erhitzen von 1 Thl. Holzgeist mit 2 Thln. Kochsalz und 3 Thln. Schwefelsäure. Das sich entwickelnde Gas wird über Wasser aufgefangen. Von Weingeist wird es in reichlicher Menge gelöst.

#### Brommethyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose Flüssigkeit von durchdringend ätherischem Geruch, 1,664 specif. Gew. und  $13^\circ C$ . Siedepunkt. Etwas in Wasser, leicht in Weingeist löslich.

Brom-methyl.

Man erhält diese Verbindung, wenn man bei einer Temperatur von  $+5^\circ C$ . und bei Abschluss des Sonnenlichtes 50 Thle. Brom in 200 Thln. Holzgeist auflöst, und darauf 7 Thle. trocknen Phosphors allmählich in kleinen Stücken einträgt. Man lässt die Temperatur um einige Grade steigen, und destillirt bei guter Abkühlung. Durch Rectification des Destillats, Waschen des Rectificats mit Wasser von  $0^\circ$  und mit alkalischem Wasser, endlich Rectification über Chlorcalcium wird die Verbindung rein erhalten.

## Jodmethyl.

Nach der Radicaltheorie:

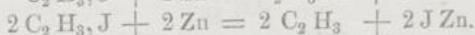


Nach der Typentheorie:



Jodmethyl.

Neutrales, farbloses, mit Wasser nicht mischbares Liquidum von 2,199 specif. Gew. und 43,8° C. Siedepunkt. Das Jodmethyl besitzt einen stechend-ätherischen Geruch, lässt sich schwierig entzünden und verbrennt unter Entwicklung violetter Joddämpfe. In Wasser ist es wenig, in Weingeist leicht löslich. Beim Erhitzen mit metallischem Zink in einer zugeschmolzenen Glasröhre zerlegt es sich in Methyl und Zinkmethyl:



Die Darstellung des Jodmethyls entspricht der des Brommethyls. In eine Lösung von 8 Thln. Jod in 12 — 15 Thln. wasserhaltigem Methylalkohol trägt man allmählich Phosphor in kleinen Stücken ein, wobei sich das Jodmethyl als eine untere Schicht abscheidet. Man destillirt mit Wasser und setzt zu dem Destillate so lange Jod, als noch Entfärbung eintritt, reinigt das Jodmethyl durch Waschen mit Wasser und Rectification über Chlorcalcium.

## Fluormethyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Fluor-  
methyl.

Farbloses, leicht entzündliches Gas von 1,186 specif. Gew. und angenehmem ätherischem Geruche. Mit einem brennenden Körper berührt brennt es mit bläulicher Flamme unter Entwicklung von Fluorwasserstoff. In Wasser leicht löslich. Greift Glas nicht an.

Das Fluormethyl erhält man durch Destillation eines Gemenges von Schwefelsäure, Fluorkalium und Holzgeist.

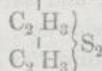
## Schwefelverbindungen des Methyls.

## Methylsulfür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Methyl-  
sulfür.

Sehr dünne, bewegliche, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit von 0,845 specif. Gew. und 41° C. Siedepunkt. Wird durch Chlor in einen chlor- und schwefelhaltigen Körper verwandelt. Man erhält diese Verbindung, indem man in eine Auflösung von Einfach-Schwefelkalium in

Methylalkoholchloromethylgas bis zur Sättigung einleitet, und dann unter starker Abkühlung unter fortwährendem Zuleiten des Gases destillirt.

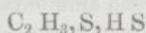
Die Typentheorie verdoppelt die Formel des Methylsulfürs, aus demselben Grunde aus dem sie die Formel des Methyläthers und der Aether überhaupt verdoppelt, um nämlich das Aequivalent auf 4 Vol. zu beziehen. Die Formel C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>S entspricht nämlich 2 Vol., die Formel C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>S<sub>2</sub> dagegen 4 Vol.

Auch ein Methylbi- und Methyltrisulfür: C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>S<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>S<sub>3</sub>, sind dargestellt. Sie verhalten sich im Allgemeinen dem Methylsulfür ähnlich.

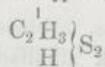
### Methyl-Mercaptan

Syn. Methylsulhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



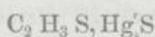
Nach der Typentheorie:



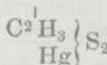
Farblose Flüssigkeit von durchdringend widrigem Geruch, leichter als Wasser und bei 21° C. siedend. In Wasser nur wenig löslich. Mit Quecksilberoxyd verbindet es sich sogleich zu Schwefelmethyl-Quecksilbersulfid, oder Methylmercaptid.

Methylmercaptan.

Methylmercaptid.



oder



und zwar nach der Formelgleichung:



Das Methylmercaptid krystallisirt aus Weingeist in glänzend weissen Blättern.

Das Methylmercaptan wird dargestellt, indem man 1 Thl. einer Lösung von methylschwefelsaurem Kalk mit 1 Thl. einer Lösung von Kaliumsulfhydrat destillirt, das Destillat mit Kalilauge wäscht und über Chlorcalcium rectificirt.

Den Vorgang versinnlicht typisch die Gleichung:



### Methyl und Wasserstoff.

Methylwasserstoff.

Syn. Sumpfgas, Grubengas.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



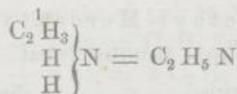
Diese Verbindung wurde bereits im I. Theile dieses Werkes S. 297 beschrieben.

Methylwasserstoff.

## Ammoniakbasen des Methyls.

Das Radical Methyl vermag den Wasserstoff des Ammoniaks Aequivalent für Aequivalent zu vertreten. Die durch diese Substitution entstandenen Verbindungen: die Methylamine, sind Salzbasen von dem Charakter des Ammoniaks. Sie werden im Allgemeinen erzeugt bei der Einwirkung der Haloidverbindungen des Methyls auf Ammoniak, oder bereits theilweise substituirt Ammoniake.

## Methylamin.



Methylamin.

Das Methylamin ist das löslichste aller bekannten Gase.

Coërcibles, farbloses Gas von durchdringend ammoniakalischem Geruch und stark alkalischer Reaction. Bis unter 0° abgekühlt, zu einer Flüssigkeit condensirbar, brennbar, von 1,08 specif. Gew. Das Methylamin ist das löslichste aller bekannten Gase; Wasser absorbirt davon mehr als sein 1000faches Volumen. Die Lösung riecht wie das Gas, schmeckt caustisch, reagirt stark alkalisch und neutralisirt Säuren vollständig. Mit Salzsäuregas gibt das Methylamingas dicke, weisse Nebel, ganz so wie Ammoniak, und vereinigt sich damit zu salzsaurem Methylamin. Kalium, in dem Gase erhitzt, verwandelt sich in Cyankalium unter Abscheidung von Wasserstoff.

Hierdurch, durch seine Brennbarkeit und durch seine Zersetzung in Cyanwasserstoffsäure, Methylwasserstoff, Wasserstoff und Cyanammonium beim Durchleiten durch ein glühendes Porzellanrohr unterscheidet sich das Methylamin vom Ammoniak.

Das Methylamin ist wie das Ammoniak eine sehr starke Salzbase, die mit Säuren Salze von dem Typus der Ammoniaksalze bildet. Gegen eine grosse Anzahl von Metalloxyden verhält sich die wässrige Lösung des Methylamins wie Ammoniak.

Salze des Methylamins.

Die Salze des Methylamins sind leicht löslich, zum Theil sogar zerfliesslich. Alle sind flüchtig.

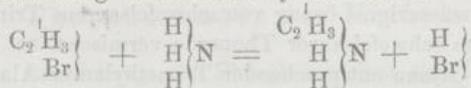
Mit einer concentrirten Auflösung von Platinchlorid geben Methylaminsalze einen orangegelben krystallinischen Niederschlag von Methylamin-Platinchlorid:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}, \text{HCl} \cdot \text{PtCl}_2$ , das in heissem Wasser löslich, in Alkohol aber unlöslich ist. Auch ein Methylamin-Goldchlorid kann dargestellt werden. Mit Platinchlorür gibt das Methylamin ähnliche Platinbasen, wie das Ammoniak selbst.

Das chlorwasserstoffsäure Methylamin:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}, \text{HCl}$ , krystallisirt in zerfliesslichen, grossen, farblosen Blättern, die in absolutem Alkohol löslich sind (Unterschied von Chlorammonium). Das schwefelsäure und salpetersäure Salz sind ebenfalls in Wasser leicht löslich und krystallisirbar.

Kali entwickelt aus den Methylaminsalzen Methylamin.

Methylamin bildet sich bei mannichfachen Zersetzungs Vorgängen, so bei der Einwirkung von siedender Kalilösung, oder schmelzendem Kalihydrat auf cyansaures oder cyanursaures Methyloxyd, ferner von Natronkalk und von Salpetersäure auf Caffein, Morphin, Codein, Opianin. Es wird erzeugt durch Behandlung von Brommethyl mit Ammoniak:

Bildung  
und Dar-  
stellung.

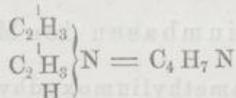


eine Reaction, welche für die Bildung aller dieser sogenannten Ammoniakbasen der Alkoholradicale typisch ist.

Methylamin findet sich unter den Producten der trocknen Destillation der Knochen, des essigsauen Kalks, und soll auch im Steinkohlentheer enthalten sein. Bei der Einwirkung von Salmiak auf Methylalkohol bei 300° C. erhält man Chlormethylamin.

Bei der Darstellung des Methylamins leitet man das auf die eine oder andere Weise entwickelte Methylamin (am besten durch Kochen von cyansaurem Methyloxyd mit Kali) bei guter Abkühlung in eine Wasser enthaltende Vorlage, sättigt mit Salzsäure, dampft zur Trockne ab, nimmt den Rückstand mit absolutem Alkohol auf und bringt zur Krystallisation. Das erhaltene salzsaure Methylamin wird gut getrocknet, mit dem doppelten Gewichte Aetzkalk gemengt und erhitzt. Das übergelende Gas wird über Quecksilber aufgefangen.

#### Dimethylamin.

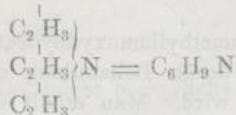


Das Dimethylamin ist dem Methylamin sehr ähnlich. Es ist ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, zwischen —10° bis —15° C. siedend, brennbar, und besitzt einen äusserst starken ammoniakalischen Geruch.

Dimethyl-  
amin.

Das salzsaure Salz ist ebenfalls zerfliesslich, das Dimethylaminplatinchlorid gelb und in Wasser schwer löslich. Man erhält das Dimethylamin durch Einwirkung von Kalk auf saures schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak, oder durch Erhitzen der letzteren Verbindung für sich in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150° bis 160° C.

#### Trimethylamin.

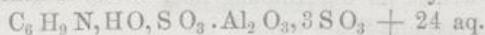


Trimethylamin.

Farbloses, nach Häringslake riechendes, in Wasser leicht lösliches Gas von stark alkalischer Reaction. Die wässrige Lösung schmeckt bitterlich, bläut geröthetes Lackmus und besitzt den Geruch des Gases. Das Trimethylamin bildet mit Säuren leicht lösliche Salze. Das salzsaure Trimethylamin ist zerfliesslich, löslich in Alkohol und gibt mit Platinchlorid gelbes Trimethylaminplatinchlorid.

Trimethylamin-Alaun.

Wird eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Trimethylamin mit einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde vermischt, so bildet sich ein dem Ammoniak-Alaun entsprechender Trimethylamin-Alaun in grossen, dem gewöhnlichen Alaun ähnlichen octaëdrischen Krystallen:



Vorkommen.

Das Trimethylamin findet sich in grosser Menge in der sogenannten Häringslake, und wurde ausserdem im Kraute von *Chenopodium vulvaria*, den Blüthen von *Crataegus oxyacantha*, in *Secale cornutum*, im Knochenöl, Steinkohlentheeröl, im Spiritus alter anatomischer Präparate, im Menschenharn und im Kalbsblute nachgewiesen. Auch unter den Destillationsproducten des Guano, im Saft der Runkelrübenblätter und in gefaulter Hefe hat man es nachgewiesen. Aus der Lake gesalzener Häringe gewinnt man das Trimethylamin, indem man dieselbe mit Aetzkali der Destillation unterwirft, das mit Salzsäure neutralisirte Destillat im Wasserbade abdampft, den Rückstand mit Weingeist von 90 Proc. behandelt, der viel Salmiak ungelöst lässt, den weingeistigen Auszug verdampft und mit Aetzkali in einer Retorte erhitzt. Das übergehende Trimethylamin lässt man von Wasser absorbiren. — Künstlich bildet es sich bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethylamin.

Darstellung.

### Ammoniumbasen des Methyls.

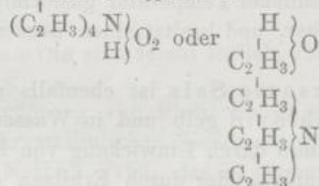
#### Tetramethyliumoxyhydrat.

Syn. Tetramethylammoniumoxyhydrat.

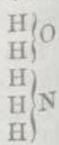
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Typus



Tetramethyliumoxyhydrat.

Das Tetramethyliumoxyhydrat ist eine zerfliessliche, weisse, stark alkalische Krystallmasse, welche an der Luft begierig Wasser und Kohlensäure anzieht und erhitzt sich zersetzt. Das alkalische Destillat enthält Trimethylamin.

Tetramethyliumjodür.

Man erhält das Tetramethyliumoxyhydrat aus dem Tetramethyliumjodür:  $C_8 C_{12} N J$ , durch Behandlung desselben mit Silberoxyd, wobei Jodsilber gebildet wird. Man erhält das Tetramethyliumjodür

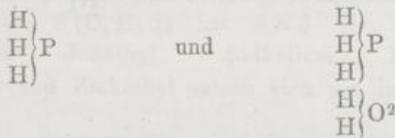
indem man Ammoniak auf überschüssiges Jodmethyl einwirken lässt. Es bildet in Wasser schwer, in Alkohol und Aether kaum lösliche Kristalle. — Das Tetramethylumchlorür gibt mit Platinchlorid prächtig orangerothe Octaëder von Tetramethylum - Platinchlorid:  $C_8H_{12}NCl, PtCl$ . — Auch das salpetersaure Salz ist dargestellt.

Phosphorbasen des Methyls.

Durch die Einwirkung von Phosphorcalcium auf Chlormethyl, und ebenso durch die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Zinkmethyl bilden sich im hohen Grade interessante flüchtige phosphorhaltige Körper, die die schlagendsten Analogien mit den Ammoniak- und Ammoniumbasen darbieten, und sich, ebenso wie letztere vom Typus Ammoniak und Ammoniak-Wasser, vom Typus Phosphorwasserstoff und Phosphorwasserstoff-Wasser durch Substitution des Wasserstoffs durch Methyl ableiten. Die Existenz dieser Verbindungen ist gerade deshalb so wichtig, weil dadurch der Parallelismus der Verbindungen des Phosphors und des Stickstoffes in einer früher nicht geahnten Weise beleuchtet wird.

Allgemeine Betrachtungen über die Phosphorbasen.

Sowie wir demnach unter Ammoniakbasen basische Verbindungen von dem Charakter des Ammoniaks verstehen, die aus dem Ammoniak durch Substitution von H durch Alkoholradicale entstehen, und unter Ammoniumbasen Ammoniumoxydhydrat, in dem der Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist, so verstehen wir unter Phosphorbasen Körper von basischen, dem Ammoniak ähnlichen Eigenschaften, die sich aus den Typen:



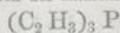
Phosphorwasserstoff      Phosphorwasserstoff-Wasser

in ganz analoger Weise durch Substitution des Wasserstoffs durch Alkoholradicale ableiten.

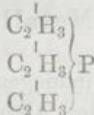
Diese Phosphorbasen sind im Allgemeinen flüchtige Oele von scharf ausgesprochenem eigenthümlichen Geruch und stark basischem Charakter, die in ihrem chemischen Verhalten und in ihren Verbindungen die vollkommenste Analogie mit den Ammoniak- und Ammoniumbasen zeigen.

Trimethylphosphin.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, durchsichtige, leicht bewegliche Flüssigkeit, das Licht stark

Trimethylphosphin.

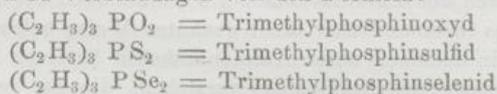
120 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.

brechend, von penetrantem Geruch, in Wasser unlöslich und darauf schwimmend. Ihr Siedepunkt liegt zwischen 40° bis 42° C. An der Luft raucht sie und entzündet sich leicht. Bei der Destillation des Trimethylphosphins bekleiden sich die Wände der Retorte mit Krystallen, welche aus Trimethylphosphinoxyd bestehen.

Obwohl ohne alkalische Reaction ist das Trimethylphosphin in seinem Verhalten zu Säuren doch als eine starke Base charakterisirt. Mit Säuren verbindet es sich unter starker Wärmeentwicklung zu krystallisirbaren Salzen. Das chlorwasserstoffsäure Trimethylphosphin gibt mit Platinchlorid eine orange gelbe Doppelverbindung von Trimethylphosphin-Platinchlorid:  $C_6H_9P.HCl.PtCl_2$ .

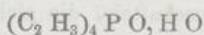
Man erhält das Trimethylphosphin durch Behandlung von Phosphorchlorür mit Zinkmethyl, wobei Chlorzink und Trimethylphosphin entstehen, die, wie es scheint, eine Doppelverbindung eingehen. Aus dieser wird das Trimethylphosphin durch Kali ausgetrieben.

Das Trimethylphosphin verbindet sich mit Sauerstoff, mit Schwefel und Selen zu Verbindungen von den Formeln:

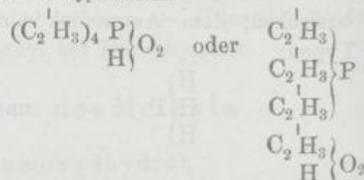


Phosphomethylumoxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:

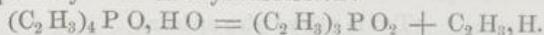


Nach der Typentheorie:



Sehr stark caustische, zerfließliche Masse von dem Charakter der Kalilauge. Verbindet sich mit Säuren, mit Platin- und Goldchlorid. Das Phosphomethylumjodür erhält man auf dieselbe Weise wie die entsprechende Methylverbindung durch Einwirkung von Jodmethyl auf Trimethylphosphin. Aus der Jodverbindung erhält man durch Silberoxyd das Oxydhydrat.

Das Phosphomethylumoxyd zersetzt sich beim Erhitzen in Trimethylphosphinoxyd und Methylwasserstoff:



Metallverbindungen des Methyls.

Die Verbindungen des Methyls mit Metallen sind wie die Metallverbindungen der Alkoholradiale überhaupt sehr merkwürdig. Einige davon sind nämlich selbst gepaarte Radiale und verbinden sich mit

Allgemeines über die Metallverbindungen der Alkoholradiale.

Säure  
metall  
allen  
gen  
mon  
Arse  
her  
N, P  
und  
mehr  
den,  
wicht  
verh  
len  
dar,  
sehr  
Radi  
der  
betre  
ken  
A  
Chlo  
A  
Radi  
Es v

Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Brom, Jod u. s. w. Die Oxyde dieser gepaarten metallhaltigen Radicale sind zuweilen starke Basen, den Metalloxyden in allen Verhältnissen entsprechend, höhere Oxyde aber sind zuweilen Säuren.

Die Verbindungen der Alkoholradicale mit Arsen und Antimon zeigen zum Theil denselben Charakter und dasselbe Verhalten wie die Ammoniak-, Ammonium- und Phosphorbasen, und es reiht sich demnach Arsen und Antimon auch in dieser, so wie in manchen anderen schon früher erkannten Beziehungen dem Stickstoff und Phosphor an, so dass N, P, As, Sb in der That eine natürliche Gruppe — in ihren Verbindungen und ihrer „Atomigkeit“, man verzeihe den barbarischen Ausdruck, mehr oder weniger vollständigen Parallelismus zeigender — Elemente bilden, die für die Entwicklung der organischen Chemie in hohem Grade wichtig geworden sind. Diesen Elementen in vielen Beziehungen ähnlich verhält sich auch das Zinn.

Die Verbindungen der Alkoholradicale mit einigen anderen Metallen dagegen, so namentlich mit Zink, stellen keine gepaarten Radicale dar, sondern sind Verbindungen im gewöhnlichen Sinne des Wortes.

Die Bildungsweisen der Metallverbindungen der Alkoholradicale sind sehr mannigfache.

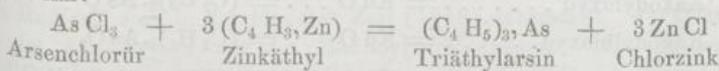
Der allgemeinste Weg zur Darstellung der gepaarten metallhaltigen Radicale ist der, auf die Jodverbindungen der Alkoholradicale Legirungen der betreffenden Metalle mit Kalium oder Natrium, oder die Chlorüre der betreffenden Metalle auf die Zinkverbindung der Alkoholradicale einwirken zu lassen.

So gibt Antimonkalium und Jodäthyl Triäthylstibin und Jodkalium:



Antimonkalium    Jodäthyl            Jodkalium            Triäthylstibin

Arsenchlorür und Zinkäthyl setzen sich um in Triäthylarsin und Chlorzink:



Arsenchlorür            Zinkäthyl            Triäthylarsin            Chlorzink

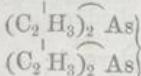
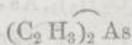
### Methyl und Arsen.

#### Arsenbimethyl.

Syn. Kakodyl, Methylarseniür.

Nach der Radicaltheorie:

Nach der Typentheorie:



Dieser von Robert Bunsen entdeckte Körper verhält sich wie ein Radical, und war das erste Beispiel eines metallhaltigen Alkoholradicals. Es verbindet sich mit O, S, Cl, Br etc. ganz nach Art der Metalle. Der

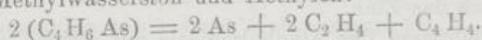
Arsenbimethyl.

122 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.

Namen Kakodyl von *κακός* und *ὕλη* hat es wegen seines furchtbar stinkenden Geruchs und seiner giftigen Eigenschaften erhalten.

Das Kakodyl findet sich in der unter dem Namen Cadet's rauchende Flüssigkeit oder Alkarsin schon seit nahezu 100 Jahren bekannten Flüssigkeit, welche bei trockner Destillation von essigsäuren Alkalien mit arseniger Säure erhalten wird.

Das reine Arsenbimethyl oder Kakodyl ist eine wasserhelle, höchst ekelhaft riechende Flüssigkeit, welche bei 170° C. siedet. Bei - 5° C. wird sie fest, und bildet quadratische glänzende Prismen. An der Luft raucht sie und entzündet sich von selbst unter Verbreitung dicker weisser Dämpfe. Auch in Chlorgas entzündet sich das Kakodyl. Es ist schwerer als Wasser und darin wenig löslich, in Alkohol und Aether aber ist es leicht löslich. In hoher Temperatur zerfällt es in metallisches Arsen, Methylwasserstoff und Aethylen:

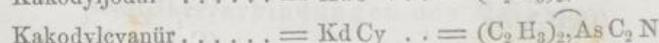
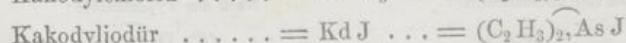
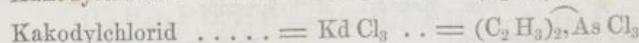
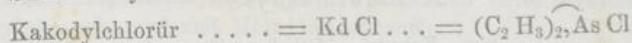
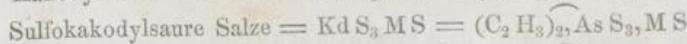
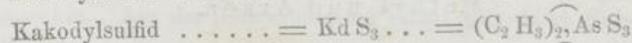
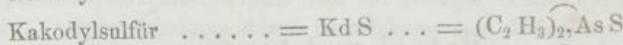
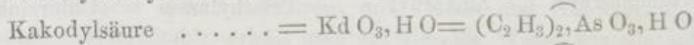
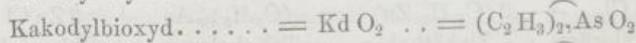
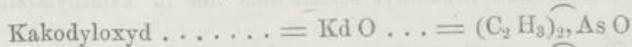
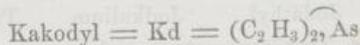


Darstellung.

Das Arsenbimethyl erhält man durch längeres Erhitzen des Kakodylchlorürs mit Zinkspähnen in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Das sich dabei bildende Chlorzink wird durch Kochen mit Wasser aus der erstarrten Masse ausgezogen und das sich dabei abscheidende Kakodyl über Aetzkalk getrocknet, in einer Kohlensäure-Atmosphäre destillirt und durch Rectification gereinigt.

Das Kakodyl hat sehr starke Affinitäten und geht zahlreiche Verbindungen ein. Man hat ihm das Symbol Kd gegeben, was insofern nicht unzweckmässig ist, als dadurch die Formeln seiner Verbindungen einfacher und übersichtlicher werden. Nachstehende Tabelle gibt eine Uebersicht der wichtigeren bisher dargestellten Kakodylverbindungen.

Schema der Kakodylverbindungen.



Eigenschaften der wichtigeren Kakodylverbindungen.

Kakodyloxyd bildet sich durch Oxydation des Kakodyls bei langsamem Luftzutritt, durch Reduction der Kakodylsäure mittelst phosphoriger Säure, und bei der Destillation arseniger Säure mit essigsäurem

Kali (Alkarsin). Es ist eine höchst giftige, stinkende, schwere, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, die an der Luft von selbst unter Entwicklung starker Dämpfe verbrennt, bei 150° C. siedet, bei — 23° C. krystallinisch erstarrt. Verbindet sich mit Säuren und mit Basen.

Kakodylsäure erhält man am besten durch Oxydation von unter Wasser befindlichem Kakodyloxyd mit Quecksilberoxyd, welches letzteres dabei zu Metall reducirt wird. Die Kakodylsäure krystallisirt in grossen, farblosen Prismen, schmeckt und reagirt sauer, und ist geruchlos. Sie ist nicht giftig, in Wasser und Alkohol löslich. Verbindet sich mit Basen zu wohlcharakterisirten Salzen.

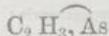
Kakodylsulfür und Kakodylsulfid sind höchst widrig riechende Verbindungen, von denen die erste eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit darstellt, während die zweite krystallisirbar ist. Sie bilden sich unmittelbar durch Zusammenbringen von Kakodyl und Schwefel.

Die Sulfokakodylsäure ist nur in ihren Salzen bekannt, die man durch Zersetzung gewisser kakodylsaurer Salze mit Schwefelwasserstoff erhält.

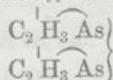
Kakodylchlorür ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringend reizendem Geruch. Kakodylchlorid bildet lange, farblose Krystalle, sich sehr leicht von selbst zersetzend. Aehnlich verhalten sich die Brom- und Jodverbindungen.

Arsenmonomethyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Das Oxyd, die Säure, das Sulfid, zwei Chloride und ein Jodid dieses Radicals sind in der jüngsten Zeit (1858) dargestellt. Ihr Charakter ist im Allgemeinen der der Kakodylverbindungen. Die Arsenmonomethylsäure ist zweibasisch. Das krystallisirbare Oxyd besitzt einen starken Geruch nach Asafötida, das Arsenmonomethylbichlorid ist flüssig, und seine Dämpfe greifen die Schleimhäute auf eine furchtbare Weise an.

Arsenmonomethyl und seine Verbindungen.

Die Formeln der bis nun dargestellten Verbindungen sind:

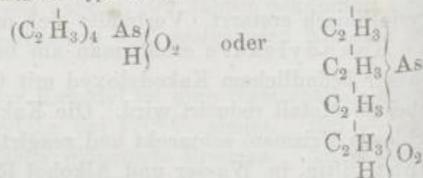
Arsenmonomethyloxyd . . .	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> $\widehat{As}$ O <sub>2</sub>
Arsenmonomethylsäure . . .	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> $\widehat{As}$ O <sub>4</sub> , 2 HO
Arsenmonomethylchlorür . . .	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> $\widehat{As}$ Cl <sub>2</sub>
Arsenmonomethylchlorid . . .	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> $\widehat{As}$ Cl <sub>4</sub>
Arsenmonomethylsulfid . . .	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> $\widehat{As}$ S <sub>2</sub>
Arsenmonomethyljodür . . .	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> $\widehat{As}$ J <sub>2</sub>

Arsenmethyliumoxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Arsenmethyliumoxydhydrat.

Bei der Destillation von Jodmethyl mit Arsennatrium bildet sich neben Kakodyl Arsenmethyliumjodür,  $(C_2 H_3)_4 As, J$ . Durch Behandlung der wässerigen Lösung des letzteren mit Silberoxyd wird das Arsenmethyliumoxydhydrat in zerfliesslichen Tafeln erhalten. Es sind mehrere Salze desselben dargestellt.

Methyl und Antimon.

Mit Antimon geht das Methyl ebenfalls gepaarte Verbindungen von dem Charakter metallhaltiger Radiale ein. Sie leiten sich vom Typus Ammoniak und Ammoniumoxydhydrat ab, durch Vertretung des Stickstoffs durch Antimon und des Wasserstoffs durch Methyl.

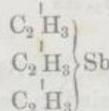
Trimethylstibin.

Syn. Antimontrimethyl. Stibmethyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

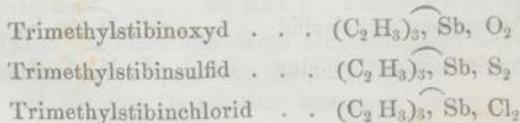


Trimethylstibin.

Farblose, schwere Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, an der Luft rauchend, sich von selbst entzündend, und mit weisser Flamme unter Abscheidung von Antimon verbrennend. In Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in Aether leicht löslich.

Verbindungen desselben.

Man erhält es, indem man wasserfreies Jodmethyl mit einem Gemenge von Antimonkalium und Quarzsand aus einem kleinen Kolben destillirt. Es tritt eine heftige Reaction ein, in Folge deren das überschüssige Jodmethyl sich verflüchtigt. Bei stärkerem Erhitzen destillirt das Stibmethyl über. Die Zusammensetzung seiner Verbindungen ergibt sich aus folgendem Schema:



Trimethylstibinjodid . . . (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Sb, J<sub>2</sub>Trimethylstibinbromid . . . (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Sb, Br<sub>2</sub>

Trimethylstibinoxydsalze

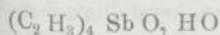
schwefelsaures . . . (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Sb, O<sub>2</sub>, 2 SO<sub>3</sub>

Das Trimethylstibin sättigt sonach 2 Aeq. Säure zu neutralen Salzen.

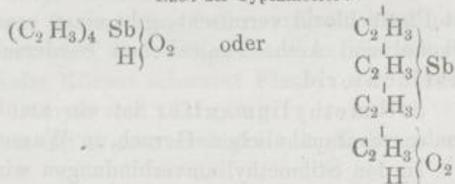
Stibmethylumoxydhydrat.

Syn. Antimontetramethyloxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



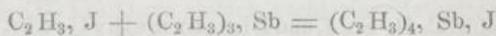
Nach der Typentheorie:



Die Verbindungen des Stibmethylumoxyds gewähren durch ihre ausserordentliche Aehnlichkeit mit den entsprechenden Ammoniumoxydverbindungen ein besonderes Interesse. Die bis nun dargestellten Verbindungen sind folgende:

Stibmethylumjodür . . . (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Sb, JStibmethylumchlorür . . . (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Sb, ClStibmethylumplatinchlorid (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Sb, Cl. PtCl<sub>2</sub>Stibmethylumsulfür . . . (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Sb, SStibmethylumoxydsalze (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Sb O, A \*)

Der Ausgangspunkt für die Darstellung der Stibmethylumverbindungen ist das Stibmethylumjodür, welches bei der Einwirkung des Jodmethyls auf Trimethylstibin entsteht. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:



Das Stibmethylumjodür bildet grosse, tafelförmige, in Wasser und Weingeist lösliche Krystalle von salzig-bitterem Geschmack. Durch Behandlung mit Silberoxyd gehen sie in

Stibmethylumoxydhydrat über. Dasselbe stellt eine krystallinische in Wasser leicht lösliche Masse dar, die sich den caustischen Alkalien in allen Beziehungen ähnlich verhält. Es ist ätzend, die Haut schlüpfrig machend, an der Luft unter Kohlensäureabsorption zerfliessend, nur bei vorsichtigem Erhitzen flüchtig. Es reagirt stark al-

Die Verbindungen des Stibmethylums zeigen die grösste Aehnlichkeit mit den correspondierenden Ammoniumverbindungen.

Stibmethylumjodür.

Stibmethylumoxydhydrat.

\*) A eine beliebige Sauerstoffsäure.

kalisch, verbindet sich mit Säuren zu Salzen, und treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus.

Stibmethylumoxydsalze.

Die Stibmethylumoxydsalze haben eine so grosse Aehnlichkeit mit den Kali- und Ammoniumoxydsalzen, dass es auf nassem Wege nicht leicht ist, sie von einander zu unterscheiden. Sie sind leicht löslich in Wasser, schmecken bitter, und zersetzen sich erst über 140°C. erhitzt. Sie stossen dann einen weissen Dampf aus, der sich an der Luft entzündet. Das kohlen-sauré Salz ist zerfliesslich. Kali und Natron scheiden aus allen Salzen Stibmethylumoxydhydrat aus, das einem in Salzsäure getauchten Glasstab genähert, weisse Nebel bildet.

Stibmethylumchlorür.

Das Stibmethylumchlorür krystallisirt in Tafeln; seine Lösung mit Platinchlorid vermischt, gibt einen orange-gelben, krystallinischen, in Alkohol und Aether unlöslichen Niederschlag von Stibmethylum-Platinchlorid.

Stibmethyliumsulfür ist ein amorphes grünes Pulver von starkem mercaptanähnlichen Geruch, in Wasser und Weingeist leicht löslich.

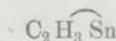
In den Stibmethylumverbindungen wird das Antimon durch die gewöhnlichen Reagentien nicht angezeigt, auch wirken sie weder giftig noch brechen-erregend.

### Methyl und andere Metalle.

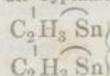
Stannmethyl.

Syn. Zinnmethyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Stannmethyl.

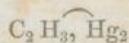
Von diesem Radical ist die Sauerstoff-, Chlor-, Brom- und Jod-Verbindung dargestellt. Letztere ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen. Man erhält das Jodür durch Einwirkung von metallischem Zinn auf Methyljodür. Das Product ist ein Gemenge von

Stannmethyljodür,  $C_2H_3\widehat{Sn}, J$ , und Bistannmethyljodür,  $2(C_2H_3\widehat{Sn}), J$ .

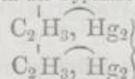
Die Salze des Stannmethyloxyds sind nur unvollkommen studirt.

### Hydrargyromethyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

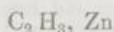


Hydrargyromethyl.

Von diesem Radical sind nur die Jodverbindung, das salpetersaure Oxyd und das Chlorür bekannt. Das Jodür bildet sich, wenn Jodmethyl und Quecksilber längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt werden.

## Zinkmethyl.

Nach der Radicaltheorie:

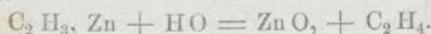


Nach der Typentheorie:



Das Zinkmethyl ist kein gepaartes Radical, sondern, eine einfache chemische Verbindung beider Bestandtheile. Es stellt eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von durchdringend widerwärtigem Geruch dar, welche sich an der Luft von selbst entzündet, und unter Bildung von wolligem Zinkoxyd mit grünlich blauer Flamme verbrennt. Das Zinkmethyl theilt zwar anderen brennbaren Gasen seine Selbstentzündlichkeit nicht mit, damit gemengt verbrennen aber diese Gase mit einer Flamme, aus der sich auf hineingehaltene kalte Körper schwarze Flecken von metallischem Zink absetzen. Seine Dämpfe sind sehr giftig.

Mit Wasser zerlegt es sich mit grosser Heftigkeit in Zinkoxyd und Methylwasserstoff:

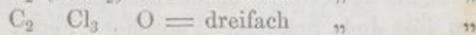
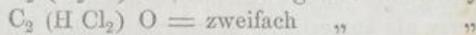
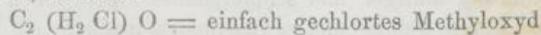


Das Zinkmethyl entsteht, wenn man Jodmethyl in einem zugeschmolzenen starken Glasrohre mit metallischem Zink längere Zeit bis auf  $150^\circ C$ . erhitzt. Hierbei bildet sich Methyl, Jodzink und Zinkmethyl. Letzteres wird in einer Atmosphäre von Wasserstoff bei gelinder Wärme abdestillirt, nachdem das Methyl entwichen ist.

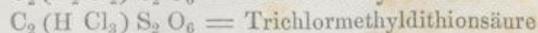
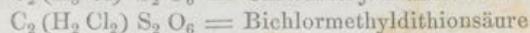
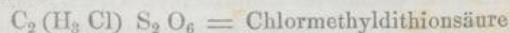
## Gechlorte Derivate der Methylverbindungen.

Durch die Einwirkung des Chlors auf verschiedene Methylverbindungen entstehen durch Substitution des Wasserstoffs zahlreiche nur zum Theil genau studirte Producte.

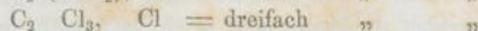
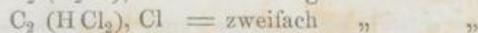
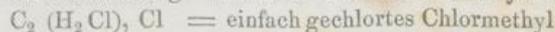
So bilden sich durch Einwirkung von Chlor auf Methyloxyd Verbindungen, in denen ein, zwei und drei Aequivalente H durch Chlor vertreten sind, nämlich:



Aus der Methylthionsäure werden durch Einwirkung von Chlor erhalten:



Durch die Einwirkung von Chlor auf Chlormethyl entstehen



Unter diesen gechlorten Derivaten des Chlormethyls ist das zweifach gechlorte Chlormethyl praktisch wichtig, und verdient daher eine besondere Berücksichtigung.

Zweifach gechlortes Chlormethyl.

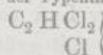
Syn. Bichlormethylchlorür, Formylchlorid.

Chloroform, Chloroformium (officinell).

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Chloroform.

Das zweifach gechlorte Chlormethyl oder Formylchlorid kann nach gewissen Reactionen auch als das Chlorid des dreiatomigen Radicals Formicyl  $C_2H^{III}$  betrachtet werden, und erhält dann die Formel:



nach

$H_3 \left. \begin{array}{l} \\ Cl_3 \end{array} \right\}$  Typus Chlorwasserstoff, tertiäre Form.

Das Chloroform ist ein farbloses, eigenthümlich süßlich ätherisch riechendes, brennend schmeckendes öliges Liquidum von 1,48 specif. Gew. und 61° C. Siedepunkt. Es ist mit Wasser nicht mischbar, nur schwer entzündlich, vermittelt eines Doctes aber mit grünesäurter Flamme brennend, Wasser nimmt davon einen süßen Geschmack an, Alkohol und Aether lösen es leicht auf, in concentrirter Schwefelsäure ist es unlöslich. Seine Dampfdichte ist 4,199.

Physiologische Wirkungen des Chloroforms und

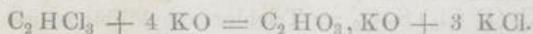
Die physiologischen Wirkungen des Chloroforms sind sehr merkwürdig. Eingeathmet ruft es nämlich bald mehr bald minder rasch einen Zustand von Gefühl- und Bewusstlosigkeit hervor, der so vollständig ist, dass die schwersten chirurgischen und geburtshilfflichen Operationen auf diesem Wege anästhesirten Individuen ausgeführt werden können, ohne dass dieselben sich dessen durch Schmerz bewusst werden.

Anwendung desselben in der Medicin.

Auch äusserlich applicirt wirkt es schmerzstillend. Es wird daher in der Chirurgie und Medicin angewendet. In ersterer, um Patienten vor der Ausführung blutiger und schmerzhafter Operationen durch Einathmen seiner Dämpfe gefühl- und bewusstlos zu machen: sie zu chloroformiren, in letzterer als äusserliches schmerzstillendes Mittel.

Lösungsvermögen des Chloroforms.

Das Chloroform löst Jod, Schwefel, Phosphor, Fette, Harze, und vorzüglich gut Kautschuk auf. Durch Chlorgas verwandelt es sich im Sonnenlichte in dreifach gechlortes Chlormethyl,  $C_2Cl_4$ , durch weingeistige Kalilösung geht es in der Wärme in ameisensaures Kali und Chlorokaliüm über:



In der Rothglühhitze wird das Chloroform in Salzsäure, Chlor und andere Producte zersetzt.

Bildung und Darstellung,

Das Chloroform entsteht bei der Einwirkung von Chlorgas auf Chlormethyl: ausserdem aber bildet es sich auch bei der Einwirkung des

Chlors auf Methylwasserstoff, bei der Destillation von Methylalkohol, Aethylalkohol, essigsäurem Kali, Aceton und gewissen ätherischen Oelen mit Chlorkalk, bei der Behandlung der Trichloressigsäure mit Kali oder Ammoniak, und bei mehreren anderen chemischen Umsetzungen.

Die bequemste Art seiner Darstellung ist folgende:

Ein Gemenge von 3 Thln. Weingeist, 100 Thln. Wasser und 50 Thln. Chlorkalk wird aus einer kupfernen Destillirblase der Destillation unterworfen. So wie die Destillation beginnt, entfernt man, um Uebersteigen zu verhüten, das Feuer, welches durch die, die chemische Reaction begleitende Hitze überflüssig wird. Das Destillat bildet zwei Schichten. Die untere, das Chloroform enthaltende, wäscht man mit Wasser, dann mit einer Lösung von kohlen Säurem Natron, entwässert dann durch Chlorcalcium, und rectificirt. Die leichtere Schicht enthält ebenfalls noch etwas Chloroform, welches durch Destillation erhalten werden kann.

Das käufliche Chloroform ist auf mannigfache Weise verunreinigt. Man erkennt reines an folgenden Charakteren: Reines Chloroform fällt in Wasser zu Boden, ohne dasselbe zu trüben, ist neutral gegen Pflanzenfarben, reducirt aus einem Gemisch von chromsäurem Kali und Schwefelsäure kein Chromoxyd, wird durch Kali und concentrirte Schwefelsäure nicht gebräunt, und durch salpetersaures Silber nicht gefällt, darf endlich mit weingeistiger Kalilösung erhitzt, kein brennbares Gas unter plötzlicher Wärmeentwicklung liefern.

Prüfung  
auf seine  
Reinheit.

In der Technik wird das Chloroform namentlich zur Auflösung gewisser Harze angewendet.

Durch Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf Jod- und Brommethyl entstehen ebenfalls mehrere Substitutionsprodukte, worunter das dem Chloroform correspondirende Jodoform und Bromoform besondere Erwähnung verdienen.

Gebromte  
und ge-  
dote Deri-  
vate der  
Methyl-  
verbin-  
dungen.

Aus dem Jodmethyl entstehen, indem darin der Wasserstoff durch Chlor, Brom und Jod substituirt wird:

C<sub>2</sub>(HCl<sub>2</sub>), J = zweifach gechlortes Jodmethyl

C<sub>2</sub>(HBr<sub>2</sub>), J = „ gebromtes „

C<sub>2</sub>(HJ<sub>2</sub>), J = „ gejedetes „ oder Jodoform.

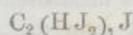
Aus dem Brommethyl entsteht durch Substitution von 2 Aeq. H durch Brom: C<sub>2</sub>(HBr<sub>2</sub>), Br. = Bromoform.

### Zweifach gejedetes Jodmethyl.

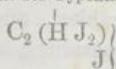
Syn. Bijodmethyljodür. Formyljodid.

Jodoform.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Auch für diese dem Chloroform entsprechende Verbindung gilt das Jodoform.

130 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale über die Formel des Chloroforms Gesagte. Man kann sie betrachten als das Jodid des dreiatomigen Radicals Formicyl:



Das Jodoform bildet sich unter gleichzeitiger Entstehung von Jodkalium, wenn man Methyl- oder Aethylalkohol mit Jod sättigt, und dann concentrirte Kalilösung bis zur Entfärbung zumischt. Es soll sich auch bei der Einwirkung von Jod und doppelt kohlenurem Kali auf Kohlenhydrate und Albuminate bilden. Perlmutterglänzende, schwefelgelbe, nach Safran riechende Krystalle, bei 115° C. schmelzend, und bei stärkerer Erhitzung sich zum Theil unzersetzt verflüchtigend. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Das in allen Stücken analoge

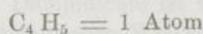
Bromoform.

Bromofom:  $\text{C}_2(\text{HBr}_2)$ , Br. — bildet sich bei der gleichzeitigen Einwirkung von Aetzkali und Brom auf Methyl-, Aethylalkohol, oder Aceton.

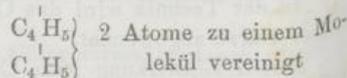
Klare, angenehm riechende und süß schmeckende Flüssigkeit von 2,18 specif. Gew., ist weniger flüchtig, wie Chloroform, sonst diesem vielfach ähnlich.

### A e t h y l.

Symb. Ae.



in Verbindungen.



freies Aethyl.

Eigenschaften.

Das Aethyl ist ein farbloses coërcibles Gas, welches bei einem Drucke von 2½ Atmosphären und + 30 sich zu einer farblosen beweglichen, bei ungefähr — 23° siedenden Flüssigkeit verdichtet. Das Aethylgas besitzt einen schwachen ätherartigen Geruch, ist in Wasser beinahe unlöslich, dagegen in Weingeist leicht löslich. Aus der weingeistigen Lösung wird es durch Wasser ausgeschieden; es ist brennbar, und brennt mit heller leuchtender Flamme. Rauchende Schwefelsäure, concentrirte Salpetersäure und Chromsäure wirken darauf nicht ein, auch vereinigt es sich nicht direct mit Sauerstoff und anderen Metalloiden. Chlor macht davon eine Ausnahme.

Das Aethyl ist das Radical des Weingeistes.

Das specifische Gtwichit des Aethyls ist 2,046, ein Atom desselben entspricht daher 2 Vol., ein Molekül dagegen 4 Volumina. Das Aethyl ist das Radical des Weingeistes oder Alkohols, dessen Studium dem aller übrigen Alkohole vorherging und dazu Veranlassung gab.

Bildung und Darstellung.

Das freie Aethyl erhält man aus dem Jodäthyl durch Einwirkung der Sonnenstrahlen, oder durch Einwirkung des metallischen Zinks bei höherer Temperatur. Auf erstere Weise erhält man das Aethyl nicht rein, sondern durch etwa 30 Proc. Aethylwasserstoff und ölbildendes Gas

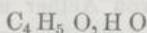
verunreinigt, welche durch partielle secundäre Zersetzung des Aethyls entstehen:  $2(C_4H_5) = C_4H_5, H + C_4H_4$ . Geht die Zersetzung des Jodäthyls im Sonnenlichte bei Gegenwart von Quecksilber vor sich, so bindet sich das freiwerdende Jod an Quecksilber, und die Zersetzung geht regelmässiger und stetiger vor sich. Die Darstellung des Aethyls aus Jodäthyl und metallischem Zink geschieht in derselben Weise, wie die des Methyls. Beim Oeffnen der Röhre entweicht zuerst Aethylwasserstoff und ölbildendes Gas, hierauf kommt reines Aethyl, welches über Quecksilber aufgefangen wird.

### Verbindungen des Aethyls.

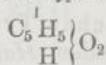
#### Aethylalkohol.

Syn. Alkohol, Weinalkohol, Weingeist, *Spiritus vini alcoholicus* (offic.), Aethyloxyhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Im reinen wasserfreien Zustande stellt der Aethylalkohol oder Alkohol schlechtweg eine farblose dünne Flüssigkeit von angenehmen geistigen Geruch und brennenden Geschmack dar, deren specifisches Gewicht bei 20°C. 0,7978 ist. Der Alkohol ist flüchtig und siedet schon bei +78°C. Auch durch die stärkste künstliche Kälte (— 100°C.) konnte er nicht zum Gefrieren gebracht werden, weshalb er in den Weingeistthermometern zur Bestimmung sehr niederer Temperaturgrade angewendet wird. Der Alkohol ist leicht entzündlich und brennt mit blassblauer, wenig leuchtender Flamme. Innerlich wirkt er als heftiges Gift, mit Wasser verdünnt berauschend; er ist das wirksame Princip aller berauschenden geistigen Getränke.

Zum Wasser zeigt der Alkohol eine sehr grosse Anziehung. Er entzieht selbes der atmosphärischen Luft und mischt sich damit in allen Verhältnissen. Beim Vermischen von Alkohol mit Wasser findet Erwärmung und Contraction des Gemisches statt. Mit dem Wassergehalte erhöht sich das specifische Gewicht und der Siedepunkt des Alkohols.

Das, was man im gewöhnlichen Leben Weingeist oder Spiritus heisst, ist ein Gemische von variablen Mengen Wasser und Alkohol, zuweilen durch geringe Mengen anderer Stoffe verunreinigt. In der pharmaceutischen Praxis führen diese Gemische verschiedene Namen, je nach ihrem Gehalte an Alkohol.

Absoluter Alkohol oder Spiritus vini alcoholicus ist wasserfreier Alkohol.

Spiritus vini rectificatissimus ein Weingeist, der 80—85 Proc. Alkohol enthält.

Eigen-  
schaften.

Weingeist  
oder Spiritus  
ist ein  
Gemische  
von Alko-  
hol und  
Wasser.

Auf seiner wasserentziehenden Kraft beruht seine Anwendung als Conservationsmittel anatomischer Präparate.

Er ist ein sehr allgemeines Auflösungs- mittel.

Tinkturen.

Lacke.

Er absor- birt viele Gase.

Alkoho- late.

Volumen- verhält- nisse.

Spiritus vini rectificatus enthält etwa 60 Proc. Alkohol.

Spiritus vini oder Branntwein enthält 20 — 30 Proc. Alkohol.

Auch organischen Substanzen entzieht der Alkohol mit grosser Be- gierde Wasser, und hierauf beruht seine Anwendung als Conservations- mittel anatomischer Präparate, die er übrigens auch dadurch vor der Fäulniss schützt, dass er die Albuminate coagulirt.

Mit Aether mischt sich der Alkohol in allen Verhältni- sen, und ist, ähnlich dem Wasser, ein sehr allgemeines Auflösungs- mittel für anorganische und organische Stoffe, so namentlich für Jod, Alkalien, Schwefelalkalien, Zucker, Harze, ätherische Oele, Seifen, organische Basen. Viele der alkoholischen Lösungen heilkräftig ge- haltener Stoffe sind unter dem Namen Tinkturen officinell. So ist die *Tinctura kalina* eine Auflösung von Kalihydrat in *Spiritus vini rectificatissimus*, der *Spiritus saponatus* eine weingeistige Lösung von ölsaurem Natron, die *Tinctura jodi* eine Auflösung von Jod in Weingeist, der *Opodeldœ* eine alkoholische Auflösung von gewöhnli- cher Seife mit Ammoniak, Camphor und einigen Aromaticis versetzt, die Hoffmann'schen Tropfen eine Mischung von Aether und Weingeist, das *Elixir acidum Halleri* ein Gemisch von Schwefelsäure und Wein- geist. Die Auflösungen vieler Harze in Alkohol verwendet man als so- genannte Lacke zum Ueberziehen verschiedener Gegenstände.

Von anorganischen Salzen sind einige in Alkohol löslich, andere aber unlöslich.

Auch für Gase besitzt der Alkohol im Allgemeinen ein sehr beträcht- liches Auflösungsvermögen, so namentlich für Stickstoffoxydul, ölbilden- des Gas, Cyangas, Aethyl, Chlormethyl, Ammoniak, Salzsäure, Fluorbor und andere mehr.

Mit einigen Salzen vereinigt er sich chemisch in der Art, dass er gewissermaassen die Rolle des Krystallwassers spielt, so namentlich mit Chlorcalcium und salpetersaurer Magnesia. Diese Verbindungen werden Alkoholate genannt.

Seine Dampfdichte wurde 1,589 gefunden; er entspricht demnach 4 Volumina, denn:

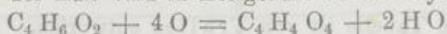
4 Aeq. C . . .	4 Vol. . . .	3,3200
6 „ H . . .	12 „ . . .	0,8304
2 „ O . . .	2 „ . . .	2,2120
<hr/>		
1 Aeq. Alkohol		$\frac{6,3624}{4} = 1,5906$

eine Zahl, welche von der durch den Versuch gefundenen wenig ab- weicht.

Unter der Einwirkung chemischer Agentien erleidet der Alkohol zahlreiche Zersetzungen, die hier alle aufzuzählen, um so weniger am Platze wäre, als eben der Alkohol der Ausgangspunkt für die meisten Aethyl- und einige andere chemische Verbindungen ist, die aus ihm

unter dem Einflusse sehr mannigfacher Affinitätswirkungen entstehen, und die wir, insofern sie besonderes Interesse gewähren, im Verlaufe dieses Werkes noch besprechen werden.

Im wasserfreien Zustande und mit wenig Wasser gemischt zeigt der Alkohol wenig Neigung, sich zu oxydiren. Mit Wasser stark verdünnt geht er aber an der Luft bald in Essigsäure durch Oxydation über:



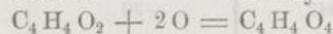
Sehr rasch erfolgt die Oxydation des Alkohols durch Platinmohr. Eine Platindrahtspirale, in den Docht einer brennenden Weingeistlampe befestigt, fährt fort zu glühen, wenn man die Flamme rasch ausbläst, indem der Alkohol dabei in mehrere Oxydationsproducte sich verwandelt. (Döbereiner's Glühlampe.)

Die Oxydation des verdünnten Weingeistes zu Essigsäure an der Luft ist Grund des Sauerwerdens weingeistarter geistiger Getränke.

Die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure aber ist keine directe, sondern es wird zuerst Aldehyd gebildet, welches sich rasch weiter zu Essigsäure oxydirt.



Alkohol                      Aldehyd



Aldehyd                      Essigsäure.

Alkoholometrie. Wegen seiner mannichfachen technischen Anwendungen ist der Weingeist Handelswaare, und wird fabrikmässig gewonnen. So wie er aber in den Handel kommt, ist er stets ein Gemisch von Alkohol und variablen Mengen Wasser, und enthält nicht selten ausserdem auch noch andere Verunreinigungen, namentlich Fuselöl (Amylalkohol). Sein Handelswerth sinkt und steigt mit seinem Alkoholgehalte. Es ist daher wünschenswerth, ein Verfahren zu besitzen, mittelst dessen man schnell und ohne besondere manuelle Schwierigkeiten den Gehalt des Weingeistes an Alkohol am besten nach Raumtheilen oder Volumprocenten ermitteln kann. Die zu diesem Zwecke ersonnenen Methoden fasst man unter der Bezeichnung Alkoholometrie zusammen. Den gewöhnlichen alkoholometrischen Methoden liegt die Thatsache zu Grunde, dass das specifische Gewicht des Weingeistes sich mit seinem Wassergehalte erhöht. Würde beim Vermischen von Wasser mit Alkohol keine Contraction des Gemisches eintreten, so liessen sich die specifischen Gewichte der Gemische berechnen, so aber mussten zur Entwerfung einer Tabelle, die genau angiebt, was der Alkoholgehalt eines Weingeistes von bestimmtem specifischen Gewichte ist, die specifischen Gewichte solcher Gemische bei gleichen Temperaturen durch Versuche bestimmt werden.

Nachstehende Tabelle gibt an, wie viel Raumtheile absoluten Alkohols in 100 Raumtheilen eines Weingeistes von einem bestimmten, in der ersten Columne angegebenen specifischen Gewichte bei einer bestimmten Temperatur, nämlich bei + 15<sup>5</sup>/<sub>8</sub>° C., enthalten sind. Der Gehalt des

Oxydation des Alkohols.

Das Sauerwerden geistiger Getränke beruht auf der Oxydation des Alkohols zu Essigsäure.

Alkoholometer.

134 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicalc.

Weingeistes an Alkohol wird deshalb nach Raumtheilen berechnet, weil der Weingeist im Handel selten gewogen, sondern meist gemessen, d. h. dem Volumen nach bestimmt wird. Man drückt die Volumina Alkohol, welche ein Weingeist enthält, durch das Wort Grade aus. Ein 80 gradiger Weingeist ist sonach ein solcher, welcher 80 Volumprocente Alkohol enthält.

Nachstehende Tabelle ist von Tralles entworfen.

Tralles's Tabelle.	100 Volumina enthalten	Specif. Gewicht bei 15% ° C.	100 Volumina enthalten	Specif. Gewicht bei 15% ° C.
	Volumina Alkohol oder Alkoholometergrade		Volumina Alkohol oder Alkoholometergrade	
	0	0,9991	27	0,9679
	1	0,9976	28	0,9668
	2	0,9961	29	0,9657
	3	0,9947	30	0,9646
	4	0,9933	31	0,9634
	5	0,9919	32	0,9622
	6	0,9906	33	0,9609
	7	0,9893	34	0,9596
	8	0,9881	35	0,9583
	9	0,9869	36	0,9570
	10	0,9857	37	0,9556
	11	0,9845	38	0,9541
	12	0,9834	39	0,9526
	13	0,9823	40	0,9510
	14	0,9812	41	0,9494
	15	0,9802	42	0,9478
	16	0,9791	43	0,9461
	17	0,9781	44	0,9444
	18	0,9771	45	0,9427
	19	0,9761	46	0,9409
	20	0,9751	47	0,9391
	21	0,9741	48	0,9373
	22	0,9731	49	0,9354
	23	0,9720	50	0,9335
	24	0,9710	51	0,9315
	25	0,9700	52	0,9295
	26	0,9689	53	0,9275

100 Volumina enthalten Volumina Alkohol oder Alkoholometergrade	Specif. Gewicht bei 15 $\frac{5}{8}$ ° C.	100 Volumina enthalten Volumina Alkohol oder Alkoholometergrade	Specif. Gewicht bei 15 $\frac{5}{8}$ ° C.
54	0,9254	78	0,8685
55	0,9234	79	0,8658
56	0,9213	80	0,8631
57	0,9192	81	0,8603
58	0,9170	82	0,8575
59	0,9148	83	0,8547
60	0,9126	84	0,8518
61	0,9104	85	0,8488
62	0,9082	86	0,8458
63	0,9059	87	0,8428
64	0,9036	88	0,8397
65	0,9013	89	0,8365
66	0,8989	90	0,8332
67	0,8965	91	0,8299
68	0,8941	92	0,8265
69	0,8917	93	0,8230
70	0,8892	94	0,8194
71	0,8867	95	0,8157
72	0,8842	96	0,8118
73	0,8817	97	0,8077
74	0,8791	98	0,8034
75	0,8765	99	0,7988
76	0,8739	100	0,7939
77	0,8712		

Bestimmt man das specifische Gewicht eines Weingeistes bei derselben Temperatur, auf welche sich obige Tabelle bezieht, nämlich 15,625° C. oder 12,5° R., so kennt man dadurch unmittelbar seinen Alkoholgehalt. Hätten wir z. B. das specifische Gewicht eines Weingeistes bei 15 $\frac{5}{8}$ ° C. = 0,8575 gefunden, so wäre sein Alkoholgehalt nach obiger Tabelle = 82 Volumenprocente. Wird aber das specifische Gewicht eines Weingeistes bei einer anderen, als der obigen Temperatur bestimmt, so muss eine Reduction stattfinden. Der Weingeist ist eine Flüssigkeit, deren Volumen mehr wie das anderer Flüssigkeiten von der Temperatur abhängig ist. 9 Maasse Weingeist von 0° C. bis zu 100° C. erwärmt, werden zu 10 Maassen. Schon der Unterschied der Temperatur in den ver-

Reduction  
der Werthe  
bei ver-  
schieden  
Tempera-  
turen.

schiedenen Jahreszeiten hat auf das Volumen des Weingeistes einen bemerkbaren Einfluss; im hohen Sommer ist das Volumen des Weingeistes um 5 Procent grösser wie im Winter. Da nun die specifischen Gewichte der Körper nichts weiter sind, wie die absoluten Gewichte gleicher Volumina derselben, so wird der Weingeist bei einer niedrigeren Temperatur ein höheres specifisches Gewicht zeigen, und bei einer höheren Temperatur ein geringeres. Würde man daher obige Tabelle ohne Rücksicht auf die Temperatur benutzen, so würde man im ersten Falle den Alkoholgehalt zu niedrig, und im zweiten Falle zu hoch finden.

Es gibt Tabellen, welche innerhalb der Temperaturgrenzen von  $0^{\circ}$  C. bis  $+30^{\circ}$  C. den wahren Gehalt an Alkohol angeben, der den specifischen Gewichten bei anderen, als der sogenannten Normaltemperatur entspricht. Einfacher kommt man aber durch die Anwendung nachstehender Regel zum Ziele:

Praktische  
Regeln  
für die  
Reduction.

1. Man multiplicire die Anzahl der Temperaturgrade, um welche der Weingeist bei der specifischen Gewichtsbestimmung wärmer war als  $15\frac{5}{8}^{\circ}$  C. oder  $12,5^{\circ}$  R., mit der Zahl 0,4, und ziehe das erhaltene Product von den Alkoholprocenten ab, die dem gefundenen specifischen Gewichte nach obiger Tabelle entsprechen würden.

2. Man multiplicire die Anzahl der Temperaturgrade, um welche der Weingeist bei der specifischen Gewichtsbestimmung kälter war als  $15\frac{5}{8}^{\circ}$  C. =  $12,5^{\circ}$  R., mit der Zahl 0,4, und addire das erhaltene Product den Alkoholprocenten hinzu, die dem gefundenen specifischen Gewichte nach obiger Tabelle entsprechen würden.

Alkoholometer.

Aräometer  
von  
Baumé  
und Beck.

Sie geben  
den Alkoholgehalt  
des Weingeistes in  
empirischen Graden an.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Weingeistes wendet man gewöhnlich das Aräometer an, und zwar ein solches mit rationaler Scala, auf dem sich die specifischen Gewichte selbst aufgetragen finden, oder ein solches mit empirischer Scale: ein Alkoholometer, auf dem sich gleich die Volumenprocente selbst aufgetragen finden. Gewöhnlich besitzen die Alkoholometer eine doppelte Scale, die eine, nach Tralles die Volumenprocente, und die andere, nach Richter, die Gewichtsprocente angehend. In der pharmaceutischen und technischen Praxis wendet man auch wohl die für Flüssigkeiten leichter als Wasser bestimmten Aräometer von Baumé und Beck an, die so construiert sind, dass der Punkt, bis zu welchem das Instrument in Wasser einsinkt, mit 0 bezeichnet ist, der Punkt aber, bis zu welchem es in einer Flüssigkeit von 0,850 specif. Gew. einsinkt, mit 30. Der Abstand ist sonach in 30 gleiche Theile eingetheilt, und die Scale in diesem Verhältnisse aufgetragen. Diese Aräometer geben sonach den Alkoholgehalt eines Weingeistes in Graden an. Ein Weingeist von 30 Graden Beck wäre demnach ein solcher von 0,850 specif. Gew., d. h. von 84 Volumenprocenten. Im Interesse Derjenigen, die mit derartigen Instrumenten arbeiten, oder die den Handelswerth eines Weingeistes nach derartigen Graden angeben finden, theilen wir nachstehende Tabelle mit, welche die den Graden von Beck und Baumé entsprechenden specifischen Gewichte angibt.

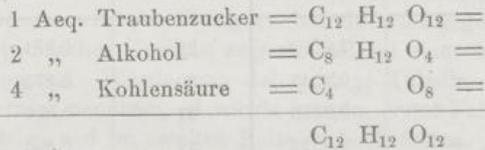
Aräometer- grade	Spec. Gew.		Aräometer grade	Specif. Gew.		Tabelle für die Aräo- meter von Baumé und Beck.
	Baumé	Beck		Baumé	Beck	
0	—	1,0000	29	0,881	0,8542	
1	—	0,9941	30	0,875	0,8500	
2	—	0,9883	31	0,869	0,8457	
3	—	0,9826	32	0,864	0,8415	
4	—	0,9770	33	0,859	0,8374	
5	—	0,9714	34	0,854	0,8333	
6	—	0,9659	35	0,849	0,8292	
7	—	0,9604	36	0,844	0,8252	
8	—	0,9550	37	0,839	0,8212	
9	—	0,9497	38	0,834	0,8173	
10	1,000	0,9444	39	0,829	0,8133	
11	0,992	0,9392	40	0,824	0,8095	
12	0,986	0,9340	41	0,820	0,8061	
13	0,979	0,9289	42	0,816	0,8018	
14	0,972	0,9239	43	0,811	0,7981	
15	0,965	0,9189	44	0,807	0,7944	
16	0,959	0,9139	45	0,803	0,7907	
17	0,952	0,9090	46	0,799	0,7871	
18	0,946	0,9042	47	0,795	0,7834	
19	0,939	0,8994	48	0,792	0,7799	
20	0,933	0,8947	49	0,788	0,7763	
21	0,927	0,8900	50	0,784	0,7727	
22	0,921	0,8854	51	—	0,7692	
23	0,915	0,8808	52	—	0,7658	
24	0,909	0,8762	53	—	0,7623	
25	0,903	0,8717	54	—	0,7589	
26	0,897	0,8673	55	0,763	0,7556	
27	0,892	0,8629	56	—	0,7522	
28	0,886	0,8585				

**Bildung und Gewinnung des Alkohols.** Der Alkohol findet sich in der Natur nicht, dagegen bildet er sich bei der sogenannten geistigen Gährung: der Spaltung des Traubenzuckers in Alkohol und Kohlensäure unter dem Einflusse der als Ferment wirkenden Bier- oder Weinhaefe, bei Gegenwart von Wasser und einer mittleren Temperatur. Indem wir bezüglich der näheren Details dieser Zersetzung auf das was im allgemeinen Theile über Gährung gesagt wurde (S. 68), und auf den

Bildung  
und Dar-  
stellung.

Traubenzucker verweisen, bemerken wir hier nur, dass der Traubenzucker unter obigen Bedingungen geradeauf in 2 Aeq. Alkohol und 4 Aeq. Kohlensäure (2 org. Aeq.) zerfällt; nach folgendem Schema:

Bildung  
des Alko-  
hols durch  
geistige  
Gährung.



Auf dieser Zerlegung des Zuckers beruht die Bereitung der geistigen Getränke, des Branntweins und Weingeistes aus Traubensaft, Cerealien, Kartoffeln, den Waschwassern des Krapps, aus Queckenwurzel (*Triticum repens*), und aus den Früchten des Vogelbeerbaums (*Sorbus aucuparia*). Das Stärkmehl der Cerealien und Kartoffeln wird zu diesem Behufe durch den Maischprocess vorher in Zucker verwandelt. Die Quelle des durch geistige Gährung erhaltenen Weingeistes ist daher stets eine zuckerhaltige Flüssigkeit, die man entweder dadurch in Gährung versetzt, dass man sie selbst unter geeigneten Bedingungen überlässt (Wein), wenn sie nämlich Hefe aus sich selbst zu erzeugen im Stande ist, oder dadurch, dass man Hefe zusetzt. Aus so gegohrenen Flüssigkeiten wird der Weingeist durch Destillation mit viel Wasser gemischt gewonnen. Solche gegohrene Flüssigkeiten sind auch das Material für die Darstellung des Weingeistes im Grossen. Dadurch, dass man die Destillate derselben der wiederholten Rectification unterwirft, und immer nur die ersten Antheile des Destillats auffängt, erhält man einen mehr und mehr alkoholreicheren Weingeist. Da aber diese wiederholten Destillationen sehr zeitraubend, und für den technischen Betrieb unvortheilhaft sind, so benutzt man zur Darstellung des Weingeistes im Grossen in den Spiritusfabriken Apparate, mittelst welcher man aus der gegohrenen Maische durch eine einzige Destillation schon einen Weingeist von 75 bis 85 Volumprocenten Alkohol erhält. Diese Apparate sind so construirt, dass die unmittelbar auf einander folgenden Destillationen durch den Dampf der vorhergehenden in einem und demselben Apparate erfolgen, und dass man die Weingeistdämpfe in gewissen Theilen des Apparats unvollkommen abkühlt, wodurch sich eine alkoholärmere Flüssigkeit verdichtet, während eine alkoholreichere noch dampfförmig bleibt, die dann für sich allein verdichtet, ein alkoholreicheres Destillat gibt, und so fort. Die nähere Beschreibung dieser Apparate gehört in die Technologie.

Destilla-  
tion des  
Weingeists  
in den  
Spiritus-  
fabriken.

Darstel-  
lung  
des abso-  
luten Al-  
kohols.

Der so erhaltene Weingeist ist immer noch wasserhaltig; es lassen sich nämlich selbem die letzten Antheile Wasser durch fortgesetzte Destillationen nicht mehr entziehen. Um absoluten Alkohol zu erhalten, behandelt man Weingeist von 80 — 90 Volumenprocenten mit wasserentziehenden Mitteln: Chlorcalcium, geglühter Pottasche, gebranntem Kalk, entwässertem Kupfervitriol, schüttelt damit den Weingeist wieder-

holt, lässt ihn mehrere Tage in verschlossenen Flaschen darüber stehen und destillirt dann.

Man hat früher geglaubt, der Alkohol entstehe immer zunächst und ausschliesslich durch geistige Gährung, er lässt sich aber, wie neuere Versuche gezeigt haben, auch auf synthetischem Wege erzeugen und zwar aus ölbildendem Gase:  $C_4H_4$  (Aethylen) und concentrirter Schwefelsäure bei Gegenwart von Quecksilber.

Synthetische Darstellung des Alkohols.

Zu diesem Behufe füllt man einen luftleer gepumpten Kolben mit ölbildendem Gase, gibt dann concentrirte Schwefelsäure und metallisches Quecksilber hinzu, und schüttelt längere Zeit. Verdünnt man mit Wasser und destillirt, so enthält das Filtrat Alkohol.

Durch Zersetzungen zahlreicher Aethylverbindungen erhält man ebenfalls Weingeist.

Der Weingeist findet in der Pharmacie, Medicin, Technik, in der praktischen Chemie und im gewöhnlichen Leben eine sehr ausgedehnte Anwendung. Er dient zur Bereitung von Arzneien (Tincturen, *Extracta vinosa*, *Vina* etc.), als Auflösungsmittel, namentlich für Harze (Firnisse und Lacke), zur Conservation anatomischer Präparate, als Auflösungs-, Scheidungs- und Fällungsmittel in der analytischen Chemie, verdünnt als Getränk (Branntwein), als Brennmaterial in den Weingeistlampen etc. Er ist endlich das wirksame Princip der geistigen Getränke.

Anwendungen des Weingeists.

### Geistige Getränke.

Es gehören hierher: Wein, Branntwein, Liqueure, Obstweine, Bier und der Kumis der Tartaren.

Geistige Getränke.

Der Wein ist der gegohrene Saft der reifen Weintrauben. Sein Alkoholgehalt schwankt zwischen 7 — 24 Proc. Ausserdem enthält er Wasser, Gummi, Zucker, sogenannte Extractivstoffe (amorphe nicht näher gekannte organische Materien), saures weinsaures Kali, sowie Weinsäure und anorganische Salze. — Das sogenannte Bouquet oder die Blume des Weines ist bedingt durch die Gegenwart kleinerer Mengen flüchtiger, wahrscheinlich zu den zusammengesetzten Aetherarten gehörender Stoffe. Die Farbe der rothen Weine rührt von dem blauen Farbstoff der Hülsen der blauen oder schwarzen Trauben her, mit welchen man den Traubensaft, um rothen Wein zu erzeugen, gähren lässt, wobei dieser blaue Farbstoff durch die freie Säure des Weines in Roth umgewandelt wird. Die südlichen Weine sind die alkohol- und zuckerreichsten, die Rheinweine und Moselweine unter den edleren Weinen die alkoholärmsten. Ueber Champagner vergl. weiter unten.

Wein.

Unter Branntwein überhaupt versteht man durch Destillation weingeisthaltiger Flüssigkeiten gewonnene Producte. Der Kartoffelbranntwein ist aus der Kartoffelmaische gewonnen, der Kornbranntwein aus Cerealien, Cognac durch Destillation von französischen Weinen, Taffia oder Rataffia aus dem in Gährung versetzten unkrystallisir-

Branntwein.

baren Zucker: der Melasse der Zuckerfabriken, Rum aus den bei der Zuckerraffinerie erhaltenen unkrystallisirbaren Syrupen. Der sogenannte Arrak ist entweder ein aus dem gegohrenen Saft der Blütenkolben der Arekapalme gewonnener Branntwein mit mancherlei Zusätzen, — oder aus gemalztem und in Gährung versetztem Reis dargestellt. Rum und Arrak werden in Europa vielfach nachgeahmt, indem man Weingeist durch Caramel braun färbt, und durch Buttersäure- oder Ameisensäure-äther aromatisirt. Den Zwetschenbranntwein (Slibowitza der Slaven) bereitet man in Ungarn und Croatien aus reifen Pflaumen, die mit Wasser zerrührt und in Gährung versetzt werden. Das Kirschwasser erhält man aus den mit den Kernen zerstoßenen und gegohrenen Kirschen.

Liqueure.

Dadurch, dass man Branntwein über aromatische Pflanzenstoffe, welche ätherische Oele enthalten, destillirt, erhält man die aromatischen gebrannten Wasser, so z. B. den Gin, Genièvre oder Wachholderbranntwein durch Destillation von Branntwein über zerstoßene Wachholderbeeren. Liqueure sind aromatische Branntweine mit Zucker versetzt.

Die schlechteren Sorten des gewöhnlichen Branntweins enthalten mehr oder weniger Amylalkohol (Fuselöl), von welchem man sie durch Filtration durch Knochenkohle befreien kann. Rum und Arrak enthalten färbende Materien und eigenthümliche nicht näher gekannte Arome, die aromatisirten Branntweine ätherische Oele.

Obstweine.

Die Obstweine: Aepfel-, Birnenwein, werden aus gegohrenem Aepfel- und Birnensaft dargestellt. Ihr Alkoholgehalt ist geringer, wie der der Weine.

Bier.

Das Bier ist ein weingeistiges Getränk, welches durch Gährung von heiss bereiteten Auszügen von gekeimter Gerste (Malz), auch wohl Weizen (Weizenbier) mit (braune Biere), oder ohne (Weissbiere) Zusatz von Hopfen auf einem ziemlich umständlichen Wege gewonnen wird. Die Hauptoperationen der Bierfabrikation sind: 1. Das Malzen, d. h. die künstlich herbeigeführte Keimung der Gerste, und das Darren des Malzes. 2. Das Maischen: die Extraction des Malzes mit Wasser. 3. Das Kochen dieser Flüssigkeit, der Bierwürze mit Hopfen (bei den Braunbieren), und 4. die Gährung, welche durch die Bierhefe eingeleitet wird. Während des Keimens der Gerste erhält das Stärkmehl derselben die Eigenschaft, sich leicht in Zucker zu verwandeln; es scheint sich während des Keimprocesses ein Stoff zu bilden, welcher nach Art der Fermente auf das Stärkmehl einwirkt, und den man Diastas genannt hat. Unter dem Einflusse dieses Stoffes verwandelt sich das Stärkmehl während des Maischens grösstentheils in Zucker, während ein anderer geringerer Theil in Stärkegummi übergeht. Das Kochen der Bierwürze mit Hopfen geschieht, um dem Biere eine grössere Haltbarkeit und den ihm eigenthümlichen aromatisch-bitteren Geschmack zu geben. Durch die Gährung wird der Zucker grösstentheils in Weingeist und Kohlensäure

zerle  
Theil  
schw

scher

Zuck  
Der  
3 —  
BiereKalm  
selbe  
Art I

Nam

bewe  
dring  
sehr  
siede  
Flüss  
dunst  
wol  
um v  
empfe  
ersta  
zündl  
gemeähnl  
und  
ästhe  
das C  
Aeth

zerlegt, von welchen Producten ersteres ganz, letzteres wenigstens zum Theil im Biere bleibt. Die sogenannten Weissbiere sind nicht, oder sehr schwach gehopfte Biere.

Das Nähere über Bierfabrikation gehört in das Gebiet der chemischen Technologie.

Die Bestandtheile des Bieres sind: Alkohol, Kohlensäure, Wasser, Zucker, Stärkegummi, Hopfenbestandtheile und anorganische Salze. Der Weingeistgehalt der bairischen Biere beträgt durchschnittlich 3 — 4 Proc., der der Doppelbiere 5 — 7 Proc., der der englischen Biere 5 — 8 Proc.

Aus der Milch der Kühe und Stuten bereiten die Baschkiren und Kalmücken ein weingeistiges Getränk, indem sie durch ein Ferment selbe in Gährung versetzen, und dann destilliren. Dieses Getränk, eine Art Branntwein, führt den Namen Kumis oder Arsa.

Kumis,  
Arsa.

Aethyläther.

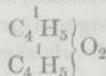
Syn. Aethyloxyd. Aether.

Schwefeläther. *Aether sulfuricus* (offic.).

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauche führt das Aethyloxyd den Namen Aether.

Das Aethyloxyd oder der Aether ist eine farblose, wasserhelle, sehr bewegliche stark lichtbrechende Flüssigkeit, von eigenthümlichem durchdringend erfrischendem Geruche und brennendem Geschmacke. Er ist sehr leicht; sein specifisches Gewicht ist 0,736 bei 0°, er ist sehr flüchtig und siedet schon bei einer Temperatur von 35,5° C. In Folge dieser grossen Flüssigkeit verdunstet er sehr rasch, und erzeugt dabei bedeutende Verdunstungskälte. Wenn man die Kugel eines Thermometers mit Baumwolle umwickelt, und darauf Aether träufelt, so sinkt das Quecksilber um viele Grade. Lässt man etwas Aether auf der Hand verdunsten, so empfindet man sehr beträchtliche Kälte. Bis auf — 31° C. abgekühlt erstarrt der Aether krystallinisch. Der Aether ist in hohem Grade entzündlich, und brennt mit leuchtender Flamme. Sein Dampf, mit Luft gemengt, bildet ein explosives Gasgemenge.

Eigen-  
schaften.

Eingeathmet bewirken die Dämpfe des Aethyloxyds einen rauschähnlichen Zustand, der bald in mehr oder minder vollkommene Gefühl- und Bewusstlosigkeit übergeht, daher seine frühere Anwendung zur Anästhesie in der Chirurgie und Geburtshilfe, doch zieht man jetzt allgemein das Chloroform vor, da es weniger üble Nachwirkungen hat, wie der Aether.

Sein  
Dampf mit  
Luft ge-  
mischt bil-  
det ein  
explosives  
Gas-  
gemenge.  
Physiologi-  
sche Wir-  
kungen.

142 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.

Er ist das  
Hauptauf-  
lösungs-  
mittel für  
Fette,  
Harze und  
ätherische  
Oele.

In Wasser ist der Aether wenig löslich, mischt sich auch damit nicht und schwimmt auf demselben. Mit Alkohol und Holzgeist mischt er sich dagegen in allen Verhältnissen. Der Aether löst Schwefel, Phosphor, Brom und Jod, und einige Eisensalze auf, und ist das Hauptlösungsmittel für Fette, Harze und ätherische Oele, weshalb er in der praktischen organischen Chemie und Pharmacie eine ausgedehnte Anwendung findet. Seine Dampfdichte ist 2,557, die Formel:  $C_4H_5O$ , entspricht daher 2, die Formel:  $C_8H_{10}O_2$  4 Volumina.

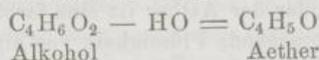
Zer-  
setzungen.

An der Luft nimmt der Aether allmählich saure Reaction an, in Folge partieller Oxydation; eine ähnliche Oxydation findet Statt, wenn Aether von heissen Flächen tropfenweise verdunstet; noch rascher erfolgt seine Oxydation in Berührung mit metallischem Platin und atmosphärischer Luft (Glühlampe, vgl. Bd. I. S. 520). Bringt man in eine Flasche, auf deren Boden sich etwas Aether und Wasser befindet, eine erhitzte Platinspirale, so wird der Sauerstoff, der in der Flasche enthaltenen Luft activ, d. h. ozonisirt. Durch eine glühende Röhre geleitet, wird er ebenfalls zersetzt. Chlor, Brom und Jod geben damit zahlreiche Substitutionsprodukte.

Bildung  
und Dar-  
stellung.

Das Aethyloxyd bildet sich beim Erhitzen von Aethylalkohol (Weingeist) mit solchen Agentien, welche wasserentziehend wirken, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Fluorbor, Zinkchlorid, Zinnchlorid. Zur zweckmässigen Darstellung des Aethers benutzt man aber immer die concentrirte Schwefelsäure.

Wenn man für den Aether die Formel:  $C_4H_5O$ , annimmt, so schiene die Theorie der Aetherbildung durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol auf den ersten Blick sehr einfach:



Wir werden aber später sehen, dass die Sache nicht so einfach ist, wie sie scheint, und dass die bei der Aetherbildung stattfindenden Vorgänge verwickelter sind.

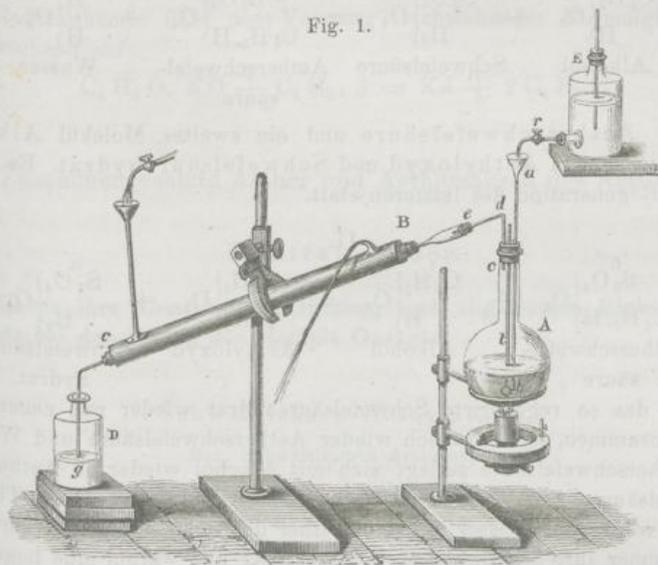
Zweck-  
mässigste  
Methode  
der Dar-  
stellung  
des  
Aethers.

Das zweckmässigste Verfahren zur Gewinnung des Aethers ist folgendes:

Ein Gemisch von 9 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 5 Thln. Weingeist von 85 Proc. wird in einem mit Kühler versehenen Destillationsapparate zum Sieden erhitzt, und in demselben Maasse, als Flüssigkeit aus der Retorte oder dem Kolben abdestillirt, durch eine in den Tubulus eingepasste unter das Flüssigkeitsniveau reichende und mit einem Weingeistreservoir communicirende Röhre gerade so viel Weingeist in dünnem Strahle zufließen gelassen, als Flüssigkeit überdestillirt, so dass das Flüssigkeitsniveau stets dasselbe bleibt. Wird die Operation gut geleitet, so ist die Temperatur der siedenden Flüssigkeit constant 140° C.

Der Kolben *A* enthält die Mischung von Weingeist und Schwefelsäure, er steht durch den Vorstoss *e* mit dem Liebig'schen Kühler *B* in Verbindung, das Destil-

Fig. 1.



lat sammelt sich in der Flasche *D*. Durch die in den Kolben gepasste Trichter-  
röhre *a* lässt man aus dem Weingeistreservoir *E* durch Oeffnung des Hahnes *r* all-  
mählich Weingeist nachfliessen.

Das Destillat enthält Aether, Wasser und Alkohol, bei nicht gut-  
geleiteter Operation andere Zersetzungsproducte: Weinöl, schweflige  
Säure etc., in der Retorte bleibt unveränderte Schwefelsäure, welche so-  
nach grosse Mengen von Alkohol in Aether zu verwandeln vermag.  
Dies könnte aber nicht der Fall sein, wenn die Schwefelsäure das  
Wasser aus dem Alkohol aufnähme, und ihn dadurch in Aether verwan-  
delte, denn dann müsste sie ja immer wasserhaltiger werden, und dadurch  
ihre wasserentziehende Kraft allmählich einbüßen. Weil sich auf diese  
Weise die Aetherbildung nicht genügend erklären liess, hat man sie lange  
zu den katalytischen Erscheinungen gerechnet. Liebig war der erste,  
welcher sie auf Affinitätsvorgänge zurückführte, indem er nachwies, dass  
bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol zuerst Aether-  
schwefelsäure gebildet werde, welche der Ausgangspunkt für die Bil-  
dung des Aethers sei.

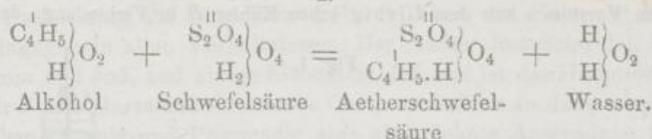
Nach der nun herrschenden Ansicht ist die Aetherbildung  
das Product zweier gleichzeitiger neben einander laufender chemischer  
Processe, die obgleich zeitlich nicht getrennt, doch theoretisch von ein-  
ander gehalten werden müssen.

1. Beim Zusammenkommen von Alkohol und Schwefelsäure-  
hydrat bildet sich Aetherschwefelsäure und Wasser:

Theorie  
der Aether-  
bildung.

Die Aether-  
bildung be-  
ruht auf  
zwei gleich-  
zeitigen  
Vorgängen.  
a. der Um-  
setzung  
von Al-  
kohol und  
Schwefel-  
säure in  
Aether-  
schwefel-  
säure und  
Wasser;

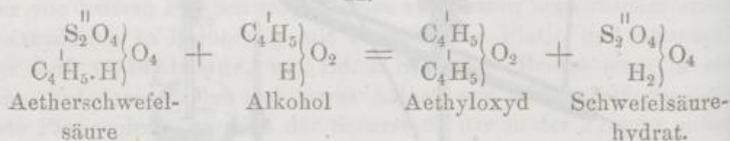
I.



b. der Um-  
setzung  
von Al-  
kohol und  
Aether-  
schwefel-  
säure in  
Aethyl-  
oxyd und  
Schwefel-  
säure.

2. Aetherschwefelsäure und ein zweites Molekül Alkohol setzen sich um in Aethyloxyd und Schwefelsäurehydrat. Es findet sonach Regeneration des letzteren statt.

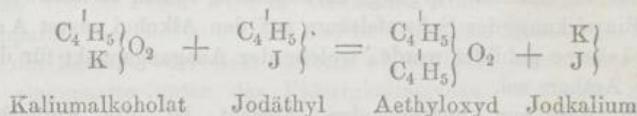
II.



Kömmt das so regenerirte Schwefelsäurehydrat wieder mit neuem Alkohol zusammen, so bildet sich wieder Aetherschwefelsäure und Wasser, die Aetherschwefelsäure zerlegt sich mit Alkohol wieder in Aether und Schwefelsäure, und so geht der Process fort und fort. Diese Theorie erklärt, warum das Wasser mit dem Aether übergeht, warum die Schwefelsäure immer ihre ätherbildende Kraft behält, und warum eine begrenzte Menge davon hinreicht, grosse Quantitäten von Alkohol in Aether zu verwandeln \*).

Das auf die oben angegebene Weise erhaltene Destillat wird zur Reindarstellung des Aethers mit dem gleichen Volumen Wasser und etwas Kalkmilch geschüttelt, und hierauf einer abermaligen Destillation unterworfen. Das erste  $\frac{1}{3}$  des Destillats enthält nun fast reinen aber noch wasserhaltigen Aether, den sogenannten officinellen Aether. Um diesem das Wasser zu entziehen lässt man ihn über Chlorcalcium oder gebrannten Kalk einige Tage in verschlossenen Gefässen stehen, und destillirt.

Aether erhält man ferner durch Erhitzen von Jodquecksilber mit Alkohol in zugeschmolzenen Glasröhren, und durch Behandlung von Kaliumalkoholat mit Jodäthyl, wobei geradeauf Jodkalium und Aethyloxyd gebildet werden:



\*) Wir haben zur Erläuterung des Aetherbildungsprocesses absichtlich die typischen Formeln gewählt, da sie gerade hier vortreflich geeignet sind, den Platzwechsel der Moleküle und Atome zu versinnlichen, und zugleich einen der Gründe deutlich machen, aus denen die Anhänger der Typentheorie die Formel des Aethers doppelt so gross annehmen, wie die Anhänger der Radicaltheorie.

Auch diese Zersetzung wird von den Anhängern der Typentheorie als Grund für die Verdoppelung der Formel des Aethers geltend gemacht. Die Radicaltheorie fasst den Vorgang nachstehender Formelgleichung entsprechend auf:



### Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Aethyls.

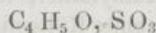
#### Neutrale Ester.

Ueber ihre Constitution, Bildung und allgemeinen Eigenschaften gilt das bei den Estern des Methyls Gesagte.

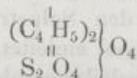
#### Schwefelsäure-Aethyläther.

Syn. Schwefelsaures Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



farblose, brennend schmeckende, aromatisch riechende Flüssigkeit von 1,12 specif. Gewicht, mit Wasser nicht mischbar, nur schwierig unzersezt destillirbar. Ist in rauchender Salpetersäure ohne Zersetzung löslich, und wird aus dieser Lösung durch Wasser gefällt.

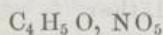
Schwefelsäure-Aethyläther.

Man erhält diesen Ester durch directe Einwirkung von Aethyläther auf wasserfreie Schwefelsäure in der Kälte.

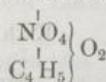
#### Salpetersäure-Aethyläther.

Syn. Salpetersaures Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit von süßlich-brennendem Geschmack, 1,11 specif. Gewicht und bei 85° C. siedend. Rasch und stärker erhitzt, explodirt sie, sie ist brennbar, in Wasser unlöslich.

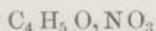
Salpetersäure-Aethyläther.

Wird dargestellt, indem man ein Gemisch von gleichen Theilen concentrirter Salpetersäure und Weingeist von 85 Volumprocenten, in welchem letzterem man  $\frac{1}{10}$  Thl. Harnstoff aufgelöst hat, der Destillation unterwirft.

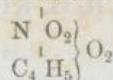
## Salpetrigsäure-Aethyläther.

Syn. Salpetrigsaures Aethyloxyd, Salpeteräther. *Spiritus nitroso-aethereus*. *Spiritus nitri dulcis* (officinell).

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie.



Salpetrig-  
säure-  
Aethyl-  
äther.

Blassgelbe, angenehm obstartig riechende Flüssigkeit von 0,947 spec. Gew. Schon bei 16,4° siedend. Erzeugt starke Verdunstungskälte, und ist sehr leicht entzündlich. Mit Wasser mischt er sich nicht, mit Alkohol aber in allen Verhältnissen.

Der Salpeteräther der Officinen ist eine Auflösung des Salpetrigsäure-Aethyläthers in Weingeist. Vorsicht bei seiner Aufbe-  
wahrung.

Der Salpeteräther der Pharmacie: *Spiritus nitrico-aethereus*, *nitroso-aethereus*, auch *nitri dulcis*, ist nach den gewöhnlich dafür gegebenen Vorschriften dargestellt, eine Auflösung des reinen Esters in Weingeist.

Darstellung des reinen Aethers,

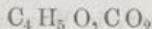
Der Salpetrigsäure-Aethyläther zersetzt sich mit der Zeit und wird unter Entwicklung von Stickstoffgas sauer. Er zersprengt daher sehr leicht die Gefässe, in denen er aufbewahrt wird, und ist aus diesem Grunde in kleinen, nur zum Theil gefüllten Fläschchen an kühlen Orten aufzubewahren. Man erhält den Salpetrigsäure-Aethyläther, indem man salpetrigsaures Gas in Alkohol einleitet, der mit einer Kältemischung umgeben ist. Mittelst einer Gasleitungsröhre steht das den Alkohol enthaltende Gefäss mit einer ebenfalls in einer Kältemischung stehenden Vorlage in Verbindung. Der grösste Theil des gebildeten Esters findet sich nach beendigter Operation in dieser Vorlage. Durch Schütteln mit Wasser, Decantiren und Rectification über Chlorcalcium wird er gereinigt. Den *Spiritus nitroso-aethereus* der Officinen erhält man durch Vermischen des auf die eine oder andere Weise dargestellten reinen Esters mit Weingeist. Nach den meisten Pharmacopöen aber wird er durch Destillation von *Spiritus vini rectificatissimus* mit concentrirter Salpetersäure dargestellt, und enthält dann ausser freier Säure, von der er durch Schütteln mit kohlensaurem Kali befreit werden kann, gewöhnlich noch Aldehyd und Essigäther.

des  
*Spiritus nitroso-aethereus*.

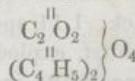
## Kohlensäure-Aethyläther.

Syn. Kohlensaures Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

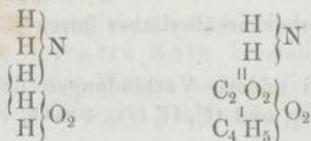


Kohlensäure-  
Aethyl-  
äther.

Farblose bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennend aromatischem Geschmack, von 0,975 spec. Gew. und bei 12,5° siedend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Dieser Ester ist schwer entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Durch eine alko-

holische Kalilösung wird er in kohlen-saures Kali und Alkohol umgesetzt: Wässeriges Ammoniak verwandelt ihn in Carbaminsäure-Aethyl-äther oder Urethan C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>, dessen Formel typisch vom gemischten Typus Ammoniak-Wasser abgeleitet wird, und demnach geschrieben werden kann:

Carbamin-  
säure-  
Aethyläther.



Typus Carbaminsäure-Aethyläther

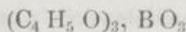
Der Carbaminsäure-Aethyläther bildet grosse farblose, unter 100° schmelzende Krystalle. Ausserdem entsteht bei dieser Zersetzung Alkohol.

Man gewinnt den Kohlensäureäthyläther durch Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Oxalsäureäther. Er wird aber sonst noch auf mehrfache Weise gebildet; so bei der Einwirkung von Wasser auf Chlor-kohlensäure-Aether, bei der Zersetzung des Alkohols durch flüssiges Chlorcyan; bei der Destillation von äthylkohlen-saurem Kali und äthyl-schwefelsaurem Kali, endlich bei der Einwirkung von Jodäthyl auf koh-lensaurer Silberoxyd.

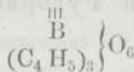
Borsäure-Aethyläther.

Syn. Borsaurer Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Borsaurer  
Aethyloxyd.

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, brennend gewürzhaftem Geschmack, 0,885 spec. Gew. und 119° Sied-punkt. Ist entzündlich und brennt mit schön grüner Flamme unter Ent-wicklung weisser Borsäuredämpfe. Löst sich in Wasser, Weingeist und Aether, zersetzt sich aber in wässriger Lösung bald in Borsäure und Alkohol. Auch an der Luft erleidet er diese Zersetzung.

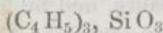
Man erhält den Borsäure-Aethyläther bei der Einwirkung von drei-fach Chlorbor auf Alkohol.

Es scheinen auch noch andere Verbindungen des Aethyls mit der Borsäure zu existiren. Sie sind aber noch nicht genügend studirt.

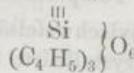
Kieselsäure-Aethyläther.

Syn. Kieselsaurer Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Kieselsäure-  
Aethyläther.

Farblose klare Flüssigkeit von angenehmem Geruch, 0,983 spec.

148 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.

Gew. und 165° Siedpunkt. Mit weisser Flamme brennbar, in Wasser unlöslich, zersetzt sich aber damit in Alkohol und gallertige Kieselsäure. An feuchter Luft erfolgt dieselbe Zersetzung unter Abscheidung einer durchsichtigen Kieselgallerte, die allmählich so hart wird, dass sie Glas ritzt.

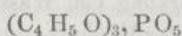
Man erhält den Kieselsäureäthyläther durch Einwirkung von Chlorsilicium auf Alkohol.

Es gibt noch zwei andere Verbindungen des Aethyls mit Kieselsäure:  $(C_4H_5O)_3, 2SiO_3$ , und  $(C_4H_5O)_3, 4SiO_3$ .

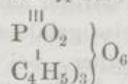
### Phosphorsäure-Aethyläther.

Syn. Phosphorsaures Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Phosphorsäure-Aethyläther.

Farblose, angenehm ätherisch-riechende Flüssigkeit von ekelhaftem Geschmack, in Wasser, Alkohol und Aether löslich, bei etwa 100° siedend.

Man erhält diesen Ester durch trockene Destillation des biäthylphosphorsäuren Bleioxyds, in geringer Menge auch bei der Einwirkung wasserfreier Phosphorsäure auf Alkohol, und von Jodäthyl auf phosphorsaures Silberoxyd.

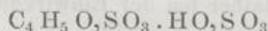
Auch ein Pyrophosphorsäure-Aethyläther ist dargestellt.

### Aethersäuren des Aethyls.

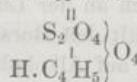
#### Aethyl-Schwefelsäure.

Syn. Aetherschwefelsäure. Weinschwefelsäure. Saures schwefelsaures Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

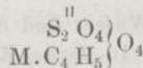


Aethyl-Schwefelsäure.

Klare dickliche, sehr stark saure Flüssigkeit von 1,315 spec. Gew., Kohlensäure und schweflige Säure aus ihren Salzen austreibend. Diese Säure ist wenig beständig, und zerfällt beim Erhitzen in Schwefelsäurehydrat und Aether. Verdünnt zerlegt sie sich beim Erwärmen in verdünnte Schwefelsäure und Alkohol. Dieselbe Zersetzung erleidet sie bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft.

Aethylschwefelsäure Salze.

Die Aethylschwefelsäure ist eine starke Säure, und bildet mit Basen meist schön krystallisirte Salze, deren allgemeine typische Formel, wenn  $M$  ein beliebiges Metall bedeutet:



ist.

Die äthylschwefelsauren Salze sind in Wasser und meist auch in Alkohol leicht löslich, und geben bei der trocknen Destillation mit Kalkhydrat ein schwefelsaures Salz und Alkohol.

Der äthylschwefelsaure Kalk krystallisirt in wasserhaltigen vierseitigen Tafeln, und ist in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung, mit kohlenurem Kali gefällt, gibt äthylschwefelsaures Kali: grosse wasserhelle Tafeln.

Der äthylschwefelsaure Baryt ist in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich, und unterscheidet sich dadurch und durch seine Krystallisationsfähigkeit vom schwefelsauren Baryt. Mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, liefern die äthylschwefelsauren Salze je nach der Concentration der Schwefelsäure Aether oder Alkohol. Man erhält die Aethyl-Schwefelsäure, indem man gleiche Gewichtstheile Weingeist von 85% und Schwefelsäurehydrat unter Vermeidung der Erhitzung vermischt, das Gemisch nach 24 Stunden mit Wasser verdünnt und mit kohlenurem Baryt sättigt. Es scheidet sich schwefelsaurer Baryt ab, während der äthylschwefelsaure Baryt in Lösung bleibt. Man filtrirt, und verdampft zur Krystallisation. Der auskrystallisirte äthylschwefelsaure Baryt, genau bis zur Ausfällung des Baryts mit Schwefelsäure versetzt gibt nach der Trennung des schwefelsauren Baryts die Aethylschwefelsäure, die im luftverdünnten Raume bis zur Syrupsconsistenz verdunstet wird.

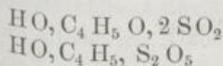
Darstellung der Aethyl-Schwefelsäure.

Die Aethyl-Schwefelsäure ist der Ausgangspunkt für die Darstellung des Aethers.

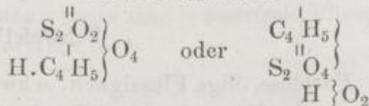
Aethyl-Dithionsäure.

Syn. Aether-schweflige Säure. Aethylunterschwefelsäure. Saures schwefligsaures Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:

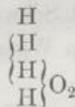


Nach der Typentheorie:



Letztere Formel leitet sich von dem gemischten Typus Wasserstoff-Wasser

Aethyl-Dithionsäure.



ab, der durch das zweiatomige Radical Sulfuryl S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zusammengehalten wird, und in welchem ausserdem noch 1 H durch Aethyl substituirt ist.

150 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradical-

Oelartige Flüssigkeit, in Wasser und Alkohol leicht löslich, von unangenehm saurem Geschmack. In starker Kälte krystallisirbar. In hoher Temperatur wird sie zersetzt.

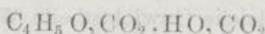
Ihre Salze sind in Wasser sämmtlich leicht löslich, krystallisirbar und ziemlich beständig.

Man erhält diese Aethersäure durch Oxydation des zweifach Schwefeläthyls, des Mercaptans und des Schwefelcyanäthyls mit Salpetersäure. Man stellt zuerst das Bleisalz dar, und zerlegt dieses durch Schwefelwasserstoff.

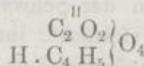
Aethyl-Kohlensäure.

Syn. Doppelt kohlensaures Aethyloxyd. Aether-Kohlensäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



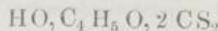
Aethyl-Kohlensäure.

Ist im freien Zustande nicht, wohl aber in Verbindung mit Kali als äthylkohlensaures Kali bekannt. Dieses in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende Salz erhält man, wenn man in eine Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol Kohlensäuregas bis zur Sättigung einleitet. Mit Wasser zerlegt es sich in Alkohol und doppelt kohlensaures Kali.

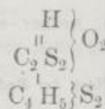
Aethyl-Sulfokohlensäure.

Syn. Xanthogensäure. Aethyl-Schwefelkohlenstoffsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Schwefelwasserstoff-Wasser.

Aethyl-Sulfokohlensäure.

Farblose, ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von unangenehmem Geruch, Lackmus zuerst röthend, dann bleichend, treibt die Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien aus, ist leicht entzündlich, und zerlegt sich beim Kochen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff.

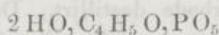
Ihre Salze sind zum Theil in Wasser löslich. Beim Erhitzen werden sie zersetzt.

Man erhält diese Aethersäure als Kalisalz durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff in feinen, seidenglänzenden Nadeln. Durch Zerlegung dieses Salzes mit verdünnter Schwefelsäure wird die freie Säure gewonnen.

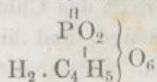
## Aethyl-Phosphorsäure.

Syn. Aetherphosphorsäure. Säures phosphorsaures Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Aethyl-  
phosphor-  
säure.

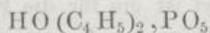
Farblose, syrupdicke, sehr saure Flüssigkeit, in Wasser, Alkohol und Aether löslich, deren verdünnte wässrige Lösung in der Siedhitze nicht zersetzt wird. In concentrirter Lösung erhitzt, zerfällt sie in Aether, Alkohol, ölbildendes Gas und Phosphorsäure. Sie löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwicklung, coagulirt Eiweiss, und treibt die Kohlensäure aus den kohlensauern Salzen aus.

Die äthylphosphorsauren Salze sind sehr beständig, zum Theil krystallisirbar; einige davon sind in Wasser schwer löslich. Die Aethyl-Phosphorsäure bildet sich beim Erwärmen eines Gemisches von syrupförmiger Phosphorsäure und Alkohol; man verdünnt mit Wasser, setzt kohlensauern Baryt bis zur Sättigung zu, bringt die Lösung des äthylphosphorsauren Baryts zur Krystallisation, und zersetzt dieses Salz durch Schwefelsäure.

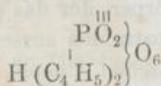
## Biäthyl-Phosphorsäure.

Syn. Diäthylxydphosphorsäure. Biäthylphosphorsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Biäthyl-  
Phosphor-  
säure.

Unkrystallisirbarer, stark saurer Syrup, beim Erwärmen sich zersetzend. Ihre Salze sind krystallisirbar, und so weit man sie kennt, in Wasser löslich.

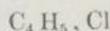
Diese Säure bildet sich bei der Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Alkohol oder Aether neben Aethylphosphorsäure und Phosphorsäure-Aethyläther, am besten, wenn man wasserfreie Phosphorsäure allmählich Alkoholdampf absorbiren lässt.

## Haloïdäther des Aethyls.

## Chloräthyl.

Syn. Aethylchlorür. Leichter Salzäther.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, bei + 11° C. Chloräthyl.

152 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale schon siedend, von durchdringend ätherartigem Geruch und 0,874 specif. Gew. Verbrennt mit grünesäumter Flamme. In Wasser wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich.

Man erhält das Chloräthyl, indem man absoluten Alkohol mit Salzsäuregas sättigt, und hierauf im Wasserbade destillirt. Das Destillat leitet man in eine tubulirte, halb mit Wasser gefüllte Flasche, und aus dieser in eine schmale cylindrische Flasche, die in einer Kältemischung steht. Das Destillat wäscht man mit Wasser, und rectificirt es über Magnesia.

### Jodäthyl.

Syn. Aethyljodür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

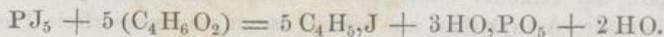


Jodäthyl.

Farblose Flüssigkeit von ätherartigem Geruch, 1,946 specif. Gew. und 72,2<sup>o</sup> C. Siedepunkt. In Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich und daraus durch Wasser wieder fällbar. Das Jodäthyl ist nicht entzündlich, ausserordentlich empfindlich aber gegen das Licht. Schon im zerstreuten Tageslichte färbt es sich durch Jodausscheidung roth. Im directen Sonnenlichte zerfällt es geradeauf in Jod und Aethylgas. Noch rascher erfolgt diese Zersetzung, wenn man Jodäthyl zugleich mit einem anderen Körper, der das sich ausscheidende Jod bindet, z. B. Quecksilber den Sonnenstrahlen aussetzt. Das Jodäthyl ist ein für die Entwicklung der organischen Chemie sehr wichtiger Körper. Es ist nämlich der Ausgangspunkt für die Darstellung sehr interessanter Verbindungen: der Aethylmetalle, Aethylamine, der intermediären Aether (s. unten) u. a. m.

Darstellung des Jodäthyls.

Es gibt mehrere Methoden zur Darstellung des Jodäthyls, die meist darauf beruhen, Alkohol durch Jodphosphor zu zersetzen, wobei Jodäthyl, Phosphorsäure und Wasser entstehen:

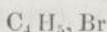


Ein zweckmässiges Verfahren ist folgendes: in einem, von eiskaltem Wasser umgebenen Gefässe werden 7 Thle. Phosphor mit 35 Thln absoluten Alkohols übergossen, und der Mischung nach und nach 23 Thle. Jod zugefügt. Die von diesem Rückstande abgegossene Flüssigkeit wird im Wasserbade destillirt, das Destillat mit Wasser gewaschen, abermals bis zur schwachen Färbung mit Jod versetzt, und durch Chlorcalcium entwässert. Durch Rectification über Chlorcalcium, Quecksilber und Bleioxyd wird es von noch vorhandenen Spuren Wassers, Jods und Jodwasserstoffsäure befreit.

Bromäthyl.

Syn. Aethylbromür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, ätherartig riechende Flüssigkeit von 1,4 specif. Gew. und 40,7° C. Siedepunkt. Wenig löslich in Wasser, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Schwierig, aber mit schön grüner Flamme brennbar. Die Darstellung des Bromäthyls ist der des Jodäthyls analog.

Intermediäre Aether des Aethyls und Aethylate.

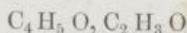
Unter intermediären Aethern versteht man Verbindungen, welche nach der Radicaltheorie als Verbindungen zweier Aether, nach der Typentheorie als Wasser angesehen werden, in dem beide typische Wasserstoffatome durch zwei verschiedene Alkoholradicale substituirt sind. Ihre Existenz wird von der Typentheorie als eine ihrer Stützen betrachtet.

Aethylate sind Alkohol, in dem der typische Wasserstoff durch ein Metall vertreten ist. Die Radicaltheorie betrachtet sie als Verbindungen des Aethoxyds mit Metalloxyden.

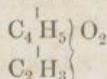
Aethyl-Methyläther.

Syn. Aethoxyd-Methoxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Erhält man durch Einwirkung von Jodäthyl auf Kalium-Methylat oder von Jodmethyl auf Kaliumäthylat.

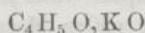


Bei 11° C. siedende ätherische Flüssigkeit.

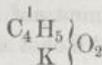
Kaliumäthylat.

Syn. Aethoxyd-Kali.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose Krystallmasse, bei Luftabschluss beständig, mit Wasser aber sich in Alkohol und Kalihydrat zerlegend.

Das Natriumäthylat besitzt ähnliche Eigenschaften. Man erhält beide Verbindungen durch Einwirkung von Kalium oder Natrium auf absoluten Alkohol. Sie dienen, wie aus Obigem erhellt, vorzüglich zur Erzeugung der intermediären Aether. Mit Jodäthyl zerfallen sie in Aether und Jod-Kalium oder -Natrium.

### Schwefelverbindungen des Aethyls.

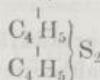
#### Aethylsulfür.

Syn. Einfach Schwefeläthyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Aethyl-  
sulfür.

Farblose, unangenehm lauchartig riechende Flüssigkeit, bei 73° C. siedend. Verbindet sich mit Sublimat und Platinchlorid. In Wasser beinahe unlöslich.

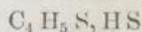
Man erhält das einfach Schwefeläthyl durch Einleiten von Chloräthyl in eine alkoholische Lösung von einfach Schwefelkalium unter Erwärmen. Das Schwefeläthyl destillirt mit Weingeist gemengt über, und wird aus dem Destillate durch Wasser abgeschieden.

Auch ein Äthylbi- und -Trisulfür existiren. Sie entstehen bei der Destillation von äthylschwefelsaurem Kali mit zweifach oder dreifach Schwefelkalium, wobei sie in gelben öligen Tropfen überdestilliren.

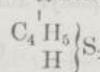
#### Aethyl-Mercaptan.

Syn. Aethylsulfhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Aethyl-  
Mercaptan.

Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von furchtbar stinkendem Geruch, der so penetrant ist, dass die Verdunstung weniger Tropfen genügt, um einen ganzen Saal mit ihm nachhaltig zu erfüllen. Das Aethylmercaptan ist sehr flüchtig, es siedet nämlich schon bei 36°. Beim raschen Verdunsten an der Luft erstarrt der Rest durch die starke Verdunstungskälte zu einer blättrigen Krystallmasse. Es löst sich wenig in Wasser, schwimmt auf demselben (sein spec. Gew. ist 0,835), ist aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit vielen Metalloxyden setzt es sich unter Abscheidung von Wasser sogleich in Mercaptide oder Schwefeläthyl-Schwefelmetalle (vgl. Mercaptane S. 81) um, am leichtesten mit Quecksilberoxyd und Gold.

Aethyl-  
Mercap-  
tide.

Quecksilber-Mercaptid  $\begin{matrix} C_4H_5 \\ Hg \end{matrix} \left\{ S_2 \right.$  oder C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>S, HgS Quecksilber-Mercaptid.

bildet sich beim directen Zusammenbringen von Quecksilberoxyd und Mercaptan in einem mit Eis umgebenen Gefässe. C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>S, HS + HgO = C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>S, HgS + HO. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es gereinigt. Weisse glänzende Blättchen, bei 86° C. schmelzend, und sich in höherer Temperatur zersetzend.

Auch ein Gold- und Kalium-Mercaptid sind dargestellt. Mit Selen und Tellur geht das Aethyl ebenfalls Verbindungen ein. Die Verbindungen mit Selen sind denen des Schwefels analog; auch ein Selen-mercaptan gibt es. Das Telluräthyl dagegen verhält sich wie ein Metallradical (s. unten). Auch mit Selen und Tellur geht das Aethyl Verbindungen ein.

### Aethyl und Wasserstoff.

#### Aethylwasserstoffgas.

Nach der Radicalltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farb- und geruchloses Gas von 1,057 spec. Gew., bei 18° C. noch nicht verdichtet, unlöslich in Wasser, ziemlich löslich aber in Alkohol. Verbindet sich im Lichte mit Chlor. Aethylwasserstoff.

Diese Verbindung entsteht bei Gegenwart von Wasser durch Einwirkung von Zink auf Jodäthyl.

### Ammoniakbasen des Aethyls.

Alles, was im allgemeinen Theile über Ammoniakbasen überhaupt, und was bei den Methylverbindungen über Charakter und Bildung der Methylamine gesagt wurde, bezieht sich auf die Aethylamine ebenso gut, und soll daher hier nicht wieder besonders erwähnt werden.

#### Aethylamin.



Leicht bewegliche bei 18° C. siedende Flüssigkeit, von stark ammoniakalischem Geruch, in Wasser in allen Verhältnissen löslich. Es schmeckt caustisch, reagirt stark alkalisch und verbindet sich mit Säuren zu den Aethylaminsalzen. Im wasserfreien Zustande ist es brennbar, und brennt mit gelblicher Flamme. Gegen Metallauflösungen verhält es sich Aethylamin.

156 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradical-

wie Ammoniak und Methylamin. Doch löst es im Ueberschuss den in Alaunlösungen erzeugten Niederschlag wieder auf.

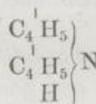
Die Aethylaminsalze sind leicht löslich und zum Theil krystallisirbar. Das chlorwasserstoffsäure Aethylamin krystallisirt in grossen zerfliesslichen Blättern, und ist in ätherhaltigem Alkohol leicht löslich, wodurch es vom Salmiak leicht unterschieden und getrennt werden kann. Mit Platinchlorid gibt es Aethylamin-Platinchlorid:  $C_4H_7N, HCl + PtCl_2$  in orangegelben Tafeln. Aehnliche Doppelverbindungen geht es mit Quecksilber- und Goldchlorid ein. Das schwefelsäure und salpetersäure Salz sind zerfliesslich. Auch gegen Platinchlorür verhält sich das Aethylamin wie Ammoniak.

Das Aethylamin treibt das Ammoniak aus den Ammoniaksalzen aus.

Das Aethylamin treibt aber beim Erwärmen aus den Ammoniaksalzen das Ammoniak vollständig aus.

Bildungs- und Darstellungsweise des Aethylamins ist der des Methylamins vollkommen analog.

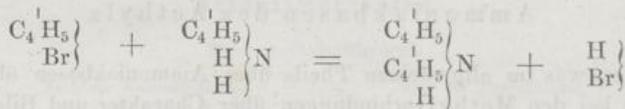
#### Diäthylamin.



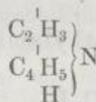
Diäthylamin.

Brennbare, bei 59° C. siedende, in Wasser leicht lösliche und alkalisch reagirende Flüssigkeit. Bildet mit Säuren wohlcharakterisirte Salze, ist aber eine schwächere Base wie das Aethylamin.

Man erhält es durch Einwirkung von Bromäthyl auf Aethylamin wobei sich das bromwasserstoffsäure Diäthylamin in gelben Nadeln abscheidet.



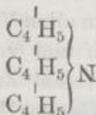
#### Methyläthylamin



Methyläthylamin.

Ist noch wenig bekannt.

#### Triäthylamin.



Leichte, farblose, stark alkalische, flüchtige und brennbare Flüssigkeit, die in Wasser nicht sehr löslich ist. Bildet mit Säuren wohlcharakterisirte Salze. Das Platindoppelsalz ist ausserordentlich löslich in Wasser, aus der Lösung krystallisirt es in prachtvollen morgenrothen Krystallen.

Triäthylamin.

Man erhält das Triäthylamin durch Einwirkung von Bromäthyl auf Diäthylamin, ferner und am leichtesten durch Erhitzen von Teträthylumoxydhydrat.

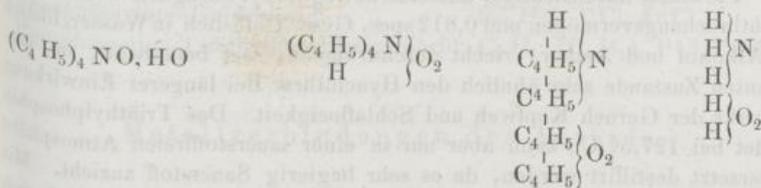
Teträthylumoxydhydrat.

Syn. Teträthylammoniumoxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:

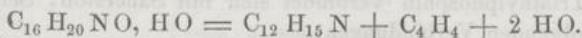
Nach der Typentheorie:

Typus:



Feine nadelförmige sehr zerfliessliche Krystalle. Die Lösung derselben in Wasser besitzt einen bitteren, aber zugleich kaustischen Geschmack. Die concentrirte Lösung riecht wie Kalilauge, greift die Haut an, verseift Fette, und verhält sich auch gegen Metalllösungen wie die Alkalien. In Chromoxydaufösungen aber entsteht ein Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht auflöst. Das Teträthylumoxydhydrat ist nicht flüchtig, und zersetzt sich schon beim Erhitzen auf 100°C. in Wasser, Triäthylamin und Aethylen (ölbildendes Gas).

Teträthylumoxydhydrat.



Mit Säuren bildet es krystallisirbare, sehr leicht lösliche Salze. Das Platindoppelsalz krystallisirt in dem Ammoniumplatinchlorid ähnlichen orange gelben octaëdrischen Krystallen. Ausser dem Teträthylumjodür gibt es noch ein Tri- und Pentajodid; ersteres bildet bläulich schwarze auf der Oberfläche lasurblaue Krystalle, letzteres metallisch glänzende dunkelgefärbte.

Das Teträthylumjodür, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>NJ, erhält man durch Erwärmung einer Mischung von Triäthylamin und Jodäthyl. Behandelt man es mit Silberoxyd, so scheidet sich Jodsilber ab, und die stark alkalische Lösung enthält nun Teträthylumoxydhydrat, welches durch Verdunsten der Lösung unter der Luftpumpe krystallisirt erhalten werden kann.

Phosphorbasen des Aethyls.

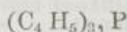
Von ihnen gilt alles, was von den entsprechenden Verbindungen der

Methylreihe gesagt wurde, insbesondere, was ihren allgemeinen Charakter, ihre Bildung und Darstellung betrifft.

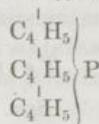
Die wichtigsten Verbindungen sind folgende:

### Triäthylphosphin.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



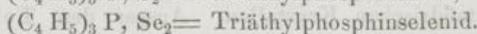
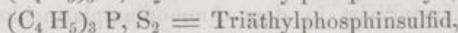
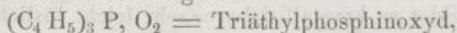
Triäthyl-  
phosphin

Farblose, durchsichtige, äusserst bewegliche Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen und 0,812 spec. Gew. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; riecht durchdringend, fast betäubend, im verdünnten Zustande sehr ähnlich den Hyacinthen. Bei längerer Einwirkung bewirkt der Geruch Kopfweh und Schlaflosigkeit. Das Triäthylphosphin siedet bei 127,5° C., kann aber nur in einer sauerstofffreien Atmosphäre unzersetzt destillirt werden, da es sehr begierig Sauerstoff anzieht. Mit Sauerstoff bildet es sogleich dicke weisse Dämpfe, und entzündet sich damit sogar zuweilen. Mit Sauerstoff gemengt, bildet sein Dampf ein explosives Gemenge. Ebenso entzündet es sich im Chlorgas.

Das Triäthylphosphin ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, an der Luft aber wird es sauer, indem es sich oxydirt. Mit Säuren verbindet es sich langsam aber unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, die sich sogar bis zur Entzündung steigern kann. Die meisten der Verbindungen mit Säuren sind krystallisirbar, aber sehr zerflüsslich. Die salzsaure Verbindung bildet mit Platinchlorid ein Doppelsalz.

Verbin-  
dungen  
des  
Triäthyl-  
phosphins.

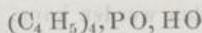
Das Triäthylphosphin verbindet sich mit Sauerstoff, Schwefel und Selen zu folgenden Verbindungen:



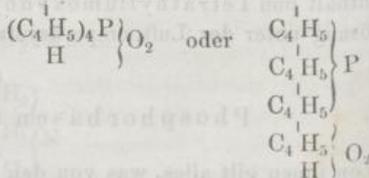
Das Triäthylphosphin wird in ganz analoger Weise erhalten, wie das Trimethylphosphin, nämlich durch Einwirkung des Phosphorchlorürs auf Zinkäthyl.

### Phosphäthylumoxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Ein-  
oxy-  
Phosph-  
phosphi-  
durch Si-  
hydrat.  
Luft be-  
mit Pla-  
verbind-  
her dar-  
Phosph-  
Phosph-  
Phosph-  
Phosph-  
An-  
hen, die  
Die we-  
Die  
gesetzt.  
Ge-  
dam, in  
siedend.  
Temper-  
fel, und  
Reductio-  
Schwefe-  
Sei-  
dyls ent-  
Die  
weingeis-

Entspricht in allen Beziehungen dem Teträthylum- und Phosphomethylumoxydhydrat. Wie letzteres wird es aus dem Jodür dargestellt. Das Phosphäthylumjodür erhält man durch Behandlung von Triäthylphosphin mit Jodäthyl, als ein weisses Krystallpulver; die Jodverbindung durch Silberoxyd zersetzt, liefert unter Abscheidung von Jodsilber das Oxydhydrat. Letzteres ist sehr zerfliesslich, schmeckt bitter, und zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an. Mit Säuren bildet es krystallisirbare Salze, mit Platinchlorid bildet die salzsaure Lösung eine orangegelbe Doppelverbindung. Aehnliche Verbindungen gibt auch Goldchlorid. Die bisher dargestellten interessanten Verbindungen sind folgende:

Phosphäthylumjodür . . . . .	$(C_4H_5)_4, PJ$
Phosphäthylum-Platinchlorid . . . . .	$(C_4H_5)_4, PCl, PtCl_2$
Phosphäthylum-Goldchlorid . . . . .	$(C_4H_5)_4, PCl, AuCl_3$
Phosphomethyl-Triäthylum-Platinchlorid	$C_2H_5 \cdot (C_4H_5)_3, PCl, PtCl_2$

### Metallverbindungen des Aethyls.

Auch hier können wir uns auf die allgemeinen Bemerkungen beziehen, die wir den betreffenden Methylverbindungen vorangeschickt haben. Die wichtigeren derartigen Verbindungen sind folgende:

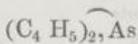
#### Aethyl und Arsen.

Die Arsenäthyle sind den Arsenmethylen proportional zusammengesetzt.

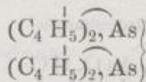
#### Arsenbiäthyl.

Syn. Aethylkakodyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Gelbliches, knoblauchartig riechendes, in Wasser unlösliches Liquidum, in Alkohol und Aether leicht löslich und zwischen  $185 - 195^\circ C$ . siedend. Bei Zutritt der Luft entzündet es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Verbindet sich mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod und Schwefel, und ist wegen seiner grossen Affinität zum Sauerstoff ein kräftiges Reductionsmittel. Es reducirt die Oxyde der edlen Metalle und reducirt Schwefelsäure zu schwefliger Säure.

Seine Verbindungen sind im Allgemeinen denen des Methylkakodyls entsprechend, jedoch weniger vollständig studirt.

Die Arsenbiäthylsäure,  $(C_4H_5)_2, AsO_3, HO$ , bildet sich, wenn eine weingeistige Lösung des Arsenbiäthyls längere Zeit der Luft ausgesetzt

Arsen-  
biäthyl.

160 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

ist. Sie ist krystallisirbar, zerfliesslich, und verbindet sich mit Metalloxyden zu wohlcharakterisirten Salzen.

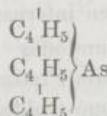
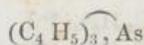
Man erhält das Arsenbiäthyl neben Arsentriäthyl bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsennatrium. Das Arsenbiäthyl geht bei der Destillation in einer Kohlensäureatmosphäre gegen das Ende der Destillation über.

### Arsentriäthyl.

Syn. Triäthylarsin.

Nach der Radicaltheorie:

Nach der Typentheorie:



Arsen-  
triäthyl.

Farblose bewegliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, sich in ihrem Löslichkeitsverhältnissen dem Arsenbiäthyl gleich verhaltend. Siedet bei 140° C., wird aber dabei zum Theil zersetzt. Raucht an der Luft und oxydirt sich. Salpetersäure verwandelt es in salpetersaures Triäthylarsinoxyd.

Seine Verbindungen sind folgende:



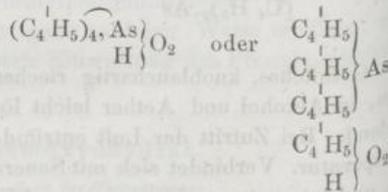
Das Arsentriäthoxyd verbindet sich mit Salpetersäure. Sonstige Verbindungen desselben mit Säuren kennt man nicht.

### Arsenäthylumoxydhydrat.

Syn. Arsenettriäthoxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:

Nach der Typentheorie:



Arsen-  
äthylum-  
oxyd-  
hydrat.

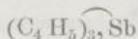
Das Arsentriäthyl vereinigt sich mit Jodäthyl direct zu Arsenäthylumjodür, und dieses geht durch Behandlung mit Silberoxyd unter Bildung von Jodsilber in Arsenäthylumoxydhydrat über, welches beim Eindampfen als weisse zerfliessliche Masse zurückbleibt. Es besitzt alkalische Reaction, zieht Kohlensäure aus der Luft an, und neutralisirt Säuren vollständig.

Aethyl und Antimon.

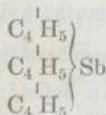
Triäthylstibin.

Syn. Antimonäthyl, Stibäthyl.

Nach der Radicaltheorie:

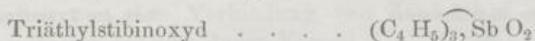


Nach der Typentheorie:



Wasserhelle dünne Flüssigkeit von 1,324 specif. Gewicht, bei 158° C. siedend. Riecht zwiebelartig, raucht an der Luft, und verbrennt bald mit leuchtender Flamme. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Es oxydirt sich schon beim Stehen seiner alkoholischen Lösung an der Luft. Triäthylstibin.

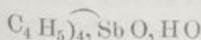
Man erhält es auf ähnliche Weise wie das Trimethylstibin. Auch die Zusammensetzung seiner Verbindungen ist der der Trimethylstibinverbindungen analog. Die wichtigsten sind:



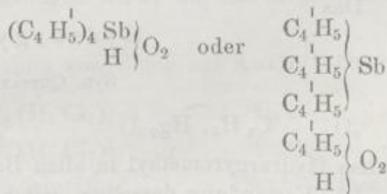
Das Triäthylstibinoxyd verbindet sich mit Säuren zu Salzen, welche 2 Aeq. Säure enthalten.

Stibäthylumoxyhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



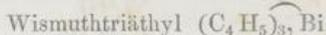
Bildungsweise, allgemeiner Charakter und Eigenschaften dieser Verbindung sind analog denen des Arsen- und Stibmethylum- und des Arsen-äthylumoxyhydrats. Stibäthylumoxyhydrat.

## Aethyl und sonstige Metalle.

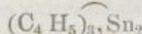
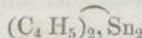
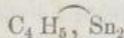
Ausser mit Arsen und Antimon bildet das Aethyl auch mit anderen Metallen gepaarte Radicale, so mit Wismuth, Tellur, Zinn, Quecksilber und Blei.

Wismuth-  
und  
Zinn-  
äthyl.

So mit Wismuth das



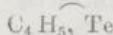
Mit Zinn scheint sich das Aethyl in mehreren Verhältnissen verbinden zu können, und zwar scheinen nachstehende Verbindungen zu bestehen:



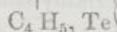
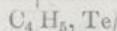
Das

Telluräthyl

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Tellur-  
äthyl.

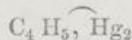
erhält man durch Destillation von Tellurkalium und äthylschwefelsaurem Kali in einer Kohlensäureatmosphäre.

Das Telluräthyl ist eine rothe Flüssigkeit, die einen unangenehmen Geruch besitzt. Es ist schwerer als Wasser, siedet unter 100° C. und ist leicht entzündlich; es brennt mit weisser Flamme und verbreitet dabei Dämpfe von telluriger Säure. In Salpetersäure löst es sich zu salpetersaurem Telluräthyloxyd auf. Das Telluräthyloxyd vereinigt sich auch mit anderen Säuren, und das Telluräthyl geht mit Chlor, Brom und Jod Verbindungen ein.

Das

Hydrargyräthyl

Syn. Quecksilberäthyl



Hydrar-  
gyräthyl.

ist dem Hydrargyromethyl in allen Beziehungen analog.

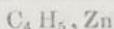
Die Verbindung desselben mit Sauerstoff, das Hydrargyräthyl-oxyd:  $\text{C}_4\text{H}_5, \text{Hg}_2\text{O}$ , erhält man als Hydrat durch Zersetzung des Hydrargyräthyljodürs mit Silberoxyd. Es ist ein öliges, in Wasser und Weingeist leicht lösliches Liquidum, das sich schlüpfrig anfühlt, auf der

Haut Blasen zieht, alkalisch reagirt, das Ammoniak aus seinen Salzen austreibt und die Lösungen mehrerer Metallsalze fällt.

Die Bleiäthyle verhalten sich den Zinn- und Wismuthäthylen Bleiäthyle. ähnlich. Das Plumbäthyl,  $(C_4H_5)_3Pb_2$ , verbindet sich mit Chlor, Brom, Jod und Sauerstoff. Das Oxyd bildet mit Säuren Salze.

## Zinkäthyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, welche bei  $118^{\circ}C$ . Zinkäthyl. siedet, und ein specif. Gewicht von 1,182 hat. An der Luft entzündet es sich und verbrennt mit weisser leuchtender Flamme; durch Wasser wird es in Aethylwasserstoff und Zinkoxydhydrat umgesetzt.

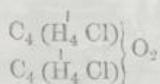
Es entsteht durch die Einwirkung von Jodäthyl auf Zink in höherer Temperatur.

Schmilzt man Zinkäthyl mit Natrium in Glasröhren ein, und lässt die Stoffe mehrere Tage auf einander einwirken, so findet eine Zersetzung statt, in Folge deren sich metallisches Zink abscheidet, während die Flüssigkeit nun eine Verbindung von Zinkäthyl mit Natrium-äthyl zu enthalten scheint, deren Formel  $2(C_4H_5, Zn), C_4H_5, Na$  wäre. Zinkäthyl-natrium-äthyl. An der Luft fängt diese Verbindung Feuer und verbrennt mit Explosion. Durch Abkühlung der sie enthaltenden Flüssigkeit auf  $0^{\circ}C$ . erhält man sie krystallisirt. Die Krystalle schmelzen aber schon bei  $27^{\circ}C$ .

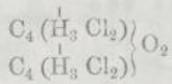
## Gechlorte Derivate der Aethylverbindungen.

Auch in der Reihe der Aethylverbindungen entstehen durch die Einwirkung des Chlors zahlreiche Substitutionsproducte, die jedoch, so interessant auch ihre Beziehungen sind, mit Ausnahme des sogenannten *Aether anaestheticus*, von keiner praktischen Bedeutung sind, daher es für den Zweck unseres Lehrbuches genügen wird, nur das Allgemeine darüber mitzutheilen. Gechlorte Derivate der Aethylverbindungen.

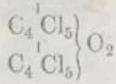
So bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf Aethyläther:



Monochloräther



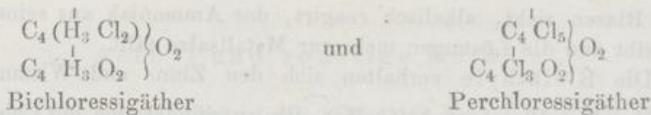
Bichloräther



Perchloräther

Einwirkung des Chlors auf Aether.

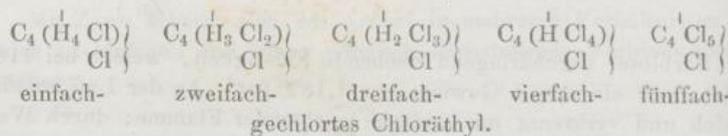
Durch die Einwirkung von Chlor auf die zusammengesetzten Aether des Aethyls bilden sich ähnliche Producte. So erhält man aus dem Essigsäure-Aethyläther auf zusammengesetzte Aether.



Letzterer ist demnach Essigäther, in welchem nicht nur sämmtlicher Wasserstoff des Aethyls, sondern auch der des Radicals der Essigsäure: des Acetyls, durch Chlor vertreten ist.

auf Chlor-  
äthyl.

Auch das Chloräthyl gibt mit Chlor behandelt Substitutionsproducte, indem allmählich sämmtlicher Wasserstoff darin durch Chlor vertreten wird. Es sind auf diese Weise dargestellt:



*Aether*  
*anaestheticus*.

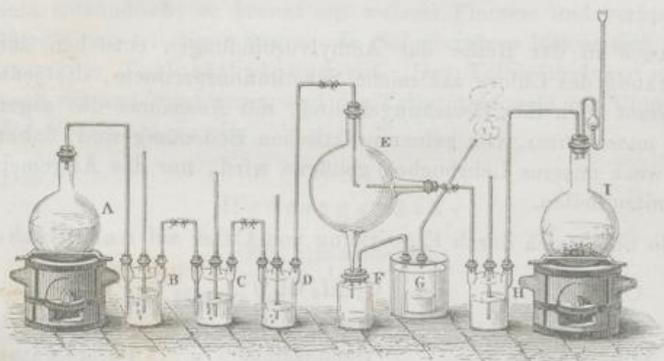
Das 4fach gechlorte Chloräthyl, das Tetrachloräthylchlorür, oder ein Gemenge dieses mit dem Trichloräthylchlorür, findet in neuerer Zeit zu örtlichen Anästhetisirungen unter dem Namen *Aether anaestheticus* vielfache ärztliche Anwendung.

Der *Aether anaestheticus* ist eine klare farblose Flüssigkeit von ätherisch-aromatischem Geruch und süßlich brennendem Geschmack. Er löst sich leicht in Aether, Alkohol, ätherischen und fetten Oelen. In Wasser ist er unlöslich. Er ist nicht entzündlich und reagirt völlig neutral. Sein Siedepunkt schwankt zwischen + 110° und 130° C. Sein specif. Gewicht ist = 1,6.

Darstellung.

Die Darstellung dieses Präparates ist sehr umständlich. Zweckmässig wendet man dazu nachstehenden Apparat an.

Fig. 2.



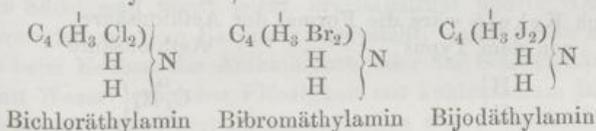
In dem Kolben A wird aus Alkohol und rauchender Salzsäure Chloräthyl entwickelt, welches in B mit Wasser gewaschen, in C durch concentrirte Schwefelsäure und in D noch einmal durch Wasser geleitet wird. In E trifft das Chloräthyl mit Chlorgas zusammen, das man aus dem Kolben I entwickelt und in H mit Wasser

gewaschen hat. Die durch die Einwirkung beider Gase entstehenden Producte verdichten sich zum Theil zu einer Flüssigkeit, die in Tropfen in das Gefäß F rinnt, während die flüchtigeren Producte in der kalt gehaltenen Flasche G sich ansammeln, aus welcher das gebildete Chlorwasserstoffgas entweicht. Der Ballon E muss zu Anfang der Operation dem Sonnenlichte ausgesetzt sein, doch ist zu starkes Sonnenlicht schädlich. Auch kann man das Sonnenlicht entbehren, wenn die Wände des Ballons E mit der Flüssigkeit benetzt werden, die bei der ersten Einwirkung des Chlors auf Chloräthyl entsteht. Die so erhaltenen Producte werden so lange der wiederholten Einwirkung des Chlors ausgesetzt, bis sie das specif. Gew. von 1,6 erreichen und sich Krystalle von Kohlensuperchlorür auszuschleiden beginnen. Man reinigt hierauf das Product durch Waschen mit Wasser, hierauf mit kohlensaurem Natron, dann wieder mit Wasser, entwässert mit Chlorcalcium und unterwirft es der fractionirten Destillation, wobei das, was von 110°C. an übergeht, als *Aether anaestheticus* besonders aufgefangen wird. Dem Destillat beigemengtes Kohlensuperchlorür scheidet man durch eine nochmalige Rectification ab. (Genau Beschreibung der Methode Suchenden ist zu empfehlen: Handwörterbuch der Chemie von Liebig u. Poggendorff. 2. Aufl. Bd. I. S. 213, und Jassoy, Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXVII, S. 79.)

Durch die Einwirkung des Chlors auf Alkohol bilden sich verschiedene Producte, unter anderen auch Chloral, worauf wir bei den Acetylverbindungen näher eingehen werden.

Einwirkung des Chlors auf Alkohol.

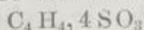
Ähnliche Substitutionsproducte durch Chlor, Brom und Jod entstehen aus den Aethylaminen, z. B.:



### Einwirkung der Schwefelsäure auf Aethylverbindungen.

Durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Alkohol entsteht bekanntlich die Aetherschwefelsäure, und mittelbar der Aether, durch die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf letzteren aber Schwefelsäureäthyläther.

Lässt man aber den Dampf des Schwefelsäureanhydrids von wasserfreiem Alkohol absorbiren, so bildet sich eine Substanz in Krystallen, die sich auch bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Aethylen (ölbildendes Gas) erzeugen, und in der That als eine Verbindung des letzteren mit Schwefelsäure zusammengesetzt nach der Formel:

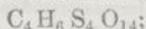


angesehen werden können, und den Namen Carbylsulfat erhalten Carbylsulfat.

Lässt man das Carbylsulfat an der Luft allmählich Wasser anziehen, so verwandelt es sich in eine Säure, als deren Anhydrid es betrachtet werden kann, die

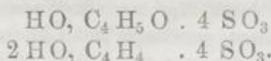
Aethionsäure.

Die empirische Formel der Aethionsäure ist



Aethion-  
säure.

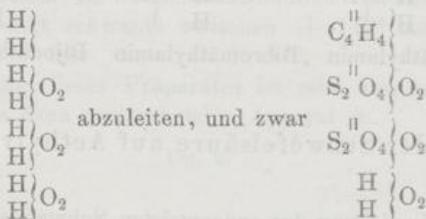
sie besteht sonach aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff. Ueber ihre rationelle Formel aber, oder mit anderen Worten darüber, in welcher Weise diese Elemente in der Aethionsäure gruppirt gedacht werden können, ist noch wenig Uebereinstimmung erzielt. Die Aethionsäure kann geschrieben werden:



Im ersteren Falle wäre sie sonach eine Verbindung von 4 Aeq. Schwefelsäure mit 1 Aeq. Aethyloxyd und 1 Aeq. Wasser. Nach letzterer Formel dagegen betrachtet man sie als eine Verbindung von 4 Aeq. Schwefelsäure mit 1 Aeq. Aethylen und 2 Aeq. Wasser. Keine dieser Formeln passt ganz in das System, aus welchem sie hervorgegangen sind, das System der Radicale, und für keine ist so viel Erhebliches vorzubringen, dass dadurch die andere als definitiv beseitigt erschiene.

Eine andere Auffassung findet die Aethionsäure in der Typentheorie und zwar in ihrer weiteren Ausbildung der gemischten Typen von Kekulé. Nach Kekulé wäre die Formel der Aethionsäure

von dem Typus Aethionsäure



Mit Worten: es wären im obigen gemischten Typus 2 H durch C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, 2 H durch das Radical Sulfuryl S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, und weitere 2 H ebenfalls durch S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> substituirt. In den Salzen der Aethionsäure wären nach dieser Formel die zwei noch übrigen H durch Metalle vertreten.

Die Aethionsäure ist in der That eine zweibasische Säure, ihre Salze sind zum Theil krystallisirbar, zum Theil amorph.

Wird die wässerige Lösung der Aethionsäure, oder einer ihrer in Wasser löslichen Salze gekocht, so zerfällt die Aethionsäure in freie Schwefelsäure und

Isäthionsäure.

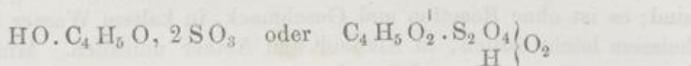
Isäthion-  
säure.

deren empirische Formel

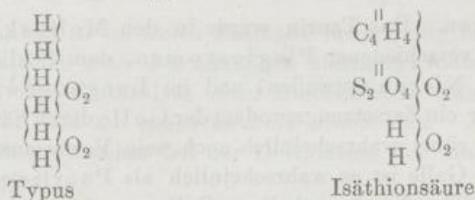


ist.

Auch diese Formel kann rationell verschieden geschrieben werden, nämlich:



Keine dieser beiden Formeln aber ist sehr plausibel. Die erste ist die der Aetherschwefelsäure, mit der die Isäthionsäure wohl isomer, aber nicht identisch ist. Die zweite nimmt ein gepaartes Radical an, für dessen Existenz alle Belege fehlen. Kekulé leitet die Formel von dem nachstehenden gemischten Typus ab:



Die Isäthionsäure bildet zerfliessliche Krystallnadeln, ist sonach in Wasser leicht löslich, und kann, ohne sich zu zersetzen, mit Wasser gekocht werden, wodurch sie sich von der Aethylschwefelsäure unterscheidet.

Ihre Salze sind meist leicht krystallisirbar und in Wasser löslich. Die Säure wird aus dem Barytsalz dargestellt, welches man erhält, wenn man die beim Kochen der Aethionsäure oder des Schwefelsäure-Aethyläthers mit Wasser erhaltene Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt sättigt, wobei schwefelsaurer Baryt niedergeschlagen wird, isäthionsaurer Baryt aber gelöst bleibt. Durch Abdampfen zur Krystallisation erhält man das reine Barytsalz, und aus diesem durch Zersetzung mit Schwefelsäure die freie Säure.

Das isäthionsaure Ammoniumoxyd, NH<sub>4</sub>O, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>OS<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, erhält man durch Behandlung des Barytsalzes mit kohlensaurem Ammoniak in grossen Krystallen. Es ist dieses Salz insofern von Interesse, als es auf 200° C. erhitzt unter Verlust von 2 Aeq. Wasser in Taurin übergeht, einen Körper, der demnach als das Amid der Isäthionsäure betrachtet werden muss, und im thierischen Organismus vorkommend eine physiologische Rolle spielt.

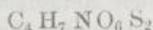
Isäthionsaures Ammoniak.

Es geht beim Erhitzen in Taurin über, welches als das Amid der Isäthionsäure zu betrachten ist.

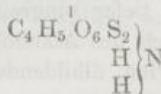
### Taurin.

#### Amid der Isäthionsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Taurin.

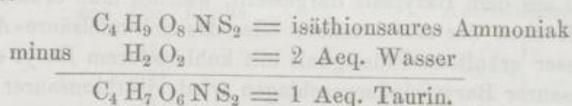
Das Taurin bildet grosse säulenförmige Krystalle des monoklinometrischen Systems, welche vollkommen durchsichtig und glasglänzend sind; es ist ohne Reaction und Geschmack, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Mineralsäuren lösen es auf, aus diesen Lösungen scheidet es sich aber unverändert wieder aus; es geht überhaupt weder mit Säuren noch mit Basen Verbindungen ein. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Entwicklung von schwefliger Säure. Wird es mit kohlen-saurem Natron geglüht, so erhält man eine Masse, die mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt. Kali zersetzt es in Ammoniak, schwefligsaures und essigsaures Kali.

Vor-  
kommen.

Vorkommen. Das Taurin wurde in den Mollusken-Muskeln, in den Organen verschiedener Plagiostomen, dem Schliessmuskel der Auster, in den Nieren (zuweilen) und im Lungengewebe aufgefunden, es ist ferner ein Zersetzungsproduct der Galle durch Säuren und Fäulniss, und daher rührt wahrscheinlich auch sein Vorkommen im Darminhalt. In der Galle ist es wahrscheinlich als Paarling in der Taurocholsäure (siehe diese) enthalten. Gallen, welche schwefelfrei sind, wie z. B. die Schweinegalle, liefern kein Taurin.

Darstel-  
lung.

Darstellung. Man erhält das Taurin als das Amid der Isäthionsäure durch Erhitzen des isäthionsauren Ammoniaks bis auf 200° C.; es verliert letzteres dabei 2 Aeq. Wasser und geht in Taurin über; in der That ist

Künstliche  
Darstel-  
lung.

Es ist dies ein sehr interessantes Beispiel der künstlichen Darstellung einer im Thierorganismus vorkommenden organischen Verbindung.

Am leichtesten erhält man das Taurin aus Ochsen-galle, indem man dieselbe längere Zeit mit Salzsäure kocht, das Filtrat vom Dyslysin und der Chloloidinsäure verdunstet, das sich ausscheidende Kochsalz entfernt, und die rückständige Flüssigkeit mit Weingeist vermischt, wobei sich das Taurin nach einiger Zeit ausscheidet. Noch einfacher erhält man es, wenn man gefaulte Galle mit Essigsäure fällt, das Filtrat verdunstet, und den Rückstand mit starkem Weingeist behandelt, der das Taurin ungelöst lässt.

Ueber seine physiologischen Beziehungen werden wir im dritten Bande ausführlich handeln.

Seinen Namen hat das Taurin von taurus (da es aus der Ochsen-galle zuerst dargestellt wurde) erhalten.

Von den tiefer eingreifenden Zersetzungen der Aethylverbindungen, und namentlich des Alkohols durch Schwefelsäure, wird später die Rede sein (s. Aethylen, ölbildendes Gas).

Propyl.

Syn. Trityl.

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub> = 1 Atom

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub> } 2 Atome zu einem  
C<sub>6</sub>H<sub>7</sub> } Molekül vereinigt.

In Verbindungen. Freies Propyl.

Dieses Radical ist im freien Zustande noch wenig bekannt. Wahrscheinlich ist dasselbe unter den flüchtigen ölartigen Producten enthalten, welche sich bei der Elektrolyse einer concentrirten wässrigen Lösung von buttersaurem Kali am positiven Pole abscheiden. Auch ist es in dem Oele enthalten, welches bei der Destillation der Boghead-Cannelkohle erhalten wird. Propyl.

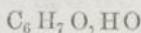
Aus diesem dargestellt, ist es eine farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit von 0,6745 specif. Gew. bei 18°, und 68° C. Siedepunkt.

Auch von den Verbindungen des Propyls kennt man nur wenige: den Propylalkohol, die Propylschwefelsäure, das Propylchlorür, Propyleyanür und das Propylamin.

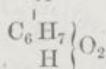
Propylalkohol.

Syn. Tritylalkohol.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Der Propylalkohol stellt eine angenehm nach Früchten riechende Flüssigkeit dar, welche leichter als Wasser, darin löslich, aber damit nicht in allen Verhältnissen mischbar ist. Der Propylalkohol siedet bei 96° C., und seine Dampfdichte wurde = 2,02 gefunden. Chlorcalcium scheidet ihn aus der wässrigen Lösung als obenaufschwimmende Schicht ab. Propyl-alkohol.

Der Propylalkohol ist unter den Gährungsproducten der Weintrestern enthalten, und zwar in den daraus gewonnenen Fuselölen. Von den übrigen Substanzen wird er durch fractionirte Destillation getrennt. Auch durch Synthese lässt er sich darstellen. Wird nämlich eine Lösung des Propylens: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> in Schwefelsäure mit Wasser destillirt, so geht Propylalkohol über.

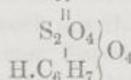
## Propyl-Schwefelsäure.

Syn. Tritylschwefelsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

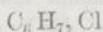
Propyl-  
schwefel-  
säure.

Diese Aethersäure bildet sich beim Vermischen des Propylalkohols mit Schwefelsäure. Man verdünnt die Mischung mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Kali, und zieht aus der im Wasserbade zur Trockne gebrachten Masse durch Alkohol das propylschwefelsaure Kali aus, welches in feinen, in Wasser leicht löslichen Nadeln anschießt. Auch das Barytsalz der Säure ist dargestellt, die Eigenschaften der freien reinen Säure aber sind nicht bekannt.

## Chlorpropyl.

Syn. Chlortrityl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Chlor-  
propyl.

Dem Chloräthyl sehr ähnliche, brennbare, bei 40° C. siedende Flüssigkeit, in Wasser unlöslich.

Bildet sich bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Propylen:  $C_6 H_6$ , in zugeschmolzenen Glasröhren, unter Erwärmen auf 100° C. Das Cyanpropyl wird bei den Cyanverbindungen besprochen werden.

## Propylamin.

Syn. Tritylamin.

Propyl-  
amin.

Diese Base ist mit dem Trimethylamin isomer, und es scheint dieses häufig für ersteres gehalten worden zu sein. Wenn man bei 100° C. wässriges Ammoniak auf Jodpropylen einwirken lässt, und hierauf mit Kali destillirt, so geht eine flüchtige, nach Ammoniak und Seefischen riechende Base über, die in Wasser löslich ist, mit Salzsäure ein in Alkohol lösliches Salz, und mit Platinchlorid ein Doppelsalz gibt. Sie ist wahrscheinlich Propylamin.

Butyl  $C_8H_9$ .

171

## Butyl.

Syn. Tetryl.

$C_8H_9 = 1$  Atom

$C_8H_9$  } 2 Atome zu einem  
 $C_8H_9$  } Molekül vereinigt.

In Verbindungen.

Freies Butyl.

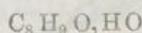
Leicht bewegliche wasserhelle Flüssigkeit von ätherartigem Geruch <sup>Butyl.</sup> und brennendem Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Sein specif. Gewicht ist 0,694, sein Siedepunkt  $119^{\circ} C.$  (nach Anderen  $108^{\circ} C.$ ). Leicht entzündlich. Man erhält das Butyl durch elektrolytische Zersetzung des valeriansauren Kali's, wobei es sich am positiven Pole abscheidet, durch Einwirkung von Kalium auf Jodbutyl, und endlich wurde es unter den Destillationsproducten der Boghead-Cannelkohle aufgefunden.

Das freie Butyl zeigt, wie alle isolirten Alkoholradicale sehr geringe Affinitäten, und es gelingt nicht, daraus Butylverbindungen darzustellen. Der Ausgangspunkt für die Bildung der letzteren sind andere Substanzen. Von den Butylverbindungen, die jedoch im Allgemeinen nur unvollständig studirt sind, sind besonders zu erwähnen nachstehende:

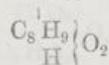
### Butylalkohol.

Syn. Tetrylalkohol.

Nach der Radicaltheorie:

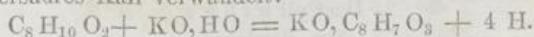


Nach der Typentheorie:



Butyl-  
alkohol.

Der Butylalkohol ist eine farblose, bewegliche, fuselartig und zugleich aber weinartig riechende Flüssigkeit; er ist leichter wie Wasser (specif. Gew. = 0,8032), darin löslich, scheidet sich aber auf Zusatz von Salzen aus der wässrigen Lösung als leichtere ölige Schicht ab. Er siedet bei  $109^{\circ} C.$ , ist leicht entzündlich, und brennt mit leuchtender Flamme. Durch schmelzendes Kalihydrat wird er unter Entwicklung von Wasserstoff in buttersaures Kali verwandelt:



Kalium führt ihn unter Wasserstoffentwicklung in Kaliumbutylat über.

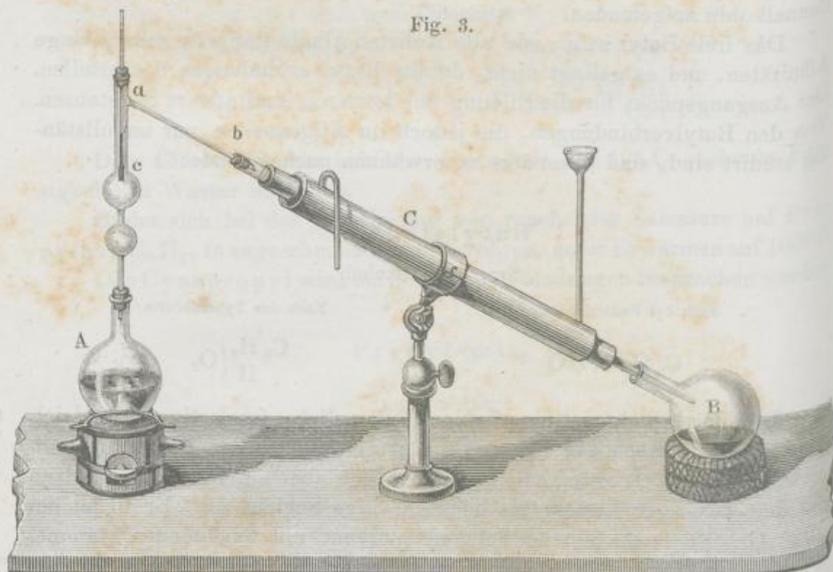
Der Butylalkohol ist ein Bestandtheil mancher im Handel vorkommenden Fuselöle, und bildet sich bei der Gärung der Runkelrübenmehle. Aus dem Fuselöl, welches bei Rectification des daraus gewonnenen Weingeistes zurückbleibt, wird er gewonnen.

Die Gewinnung des Butylalkohols aus diesem Material beruht auf

172 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale einer fractionirten Destillation, die nach vorhergegangenen wiederholten Rectificationen, Kochen mit Kali, und Entwässern durch Aetzkalk, am zweckmässigsten in beistehendem Apparate ausgeführt wird, den wir namentlich deshalb beschreiben, weil er einer allgemeinen Anwendung zu fractionellen Destillationen fähig ist.

Auf dem Kolben *A*, welcher die zu destillirende Flüssigkeit enthält, befindet sich ein vertikales Glasrohr mittelst eines durchbohrten Korkes befestigt, welches an zwei Stellen zu Kugeln aufgeblasen ist. Der obere Theil desselben ist weiter als der untere, und zwar so weit, um einen Kork mit Thermometer aufzunehmen, welches letzterer bis ungefähr *c* reicht. Bei *a* ist eine Glasröhre *ab* unter einem etwas spitzen Winkel angeblasen, die an den Liebig'schen Kühler *C* angepasst ist. Erhitzt man die Flüssigkeit im Kolben *A*, etwa bis 100° C., so destilliren alle flüchtigen Bestandtheile über, während die weniger flüchtigen sich in der Röhre, namentlich aber in den Kugeln verdichten, und wieder zurückfließen. Geht bei einer Temperatur von nicht ganz 109° C. nichts mehr über, so wechselt man die Vorlage, und erhitzt nun bis auf 109° C. und darüber. Was hierbei überdestillirt, ist ziemlich reiner Butylalkohol, während Amylalkohol im Kolben zurückbleibt. Die Vorlage *B* wählt man zweckmässig von gleicher Grösse wie den Kolben *A*, so dass man daraus unmittelbar eine zweite fractionirte Destillation vornehmen kann, ohne den Kork wechseln zu müssen.

Fig. 3.

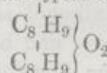


Butyläther.  
Syn. Butyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Butyläther.

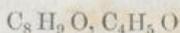
Derselbe ist noch nicht rein dargestellt. Er bildet sich bei der Einwirkung des Jodbutyls auf Silberoxyd, und bei der Behandlung von in

Aetzkali gelöstem Kaliumbutylat mit Jodbutyl. Er scheint eine angenehme süßlich riechende, bei etwa 100° C. siedende Flüssigkeit zu sein.

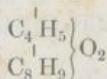
Butyl-Aethyläther.

Syn. Butyläthoxyd.

Nach der Radicaltheorie:

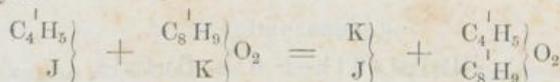


Nach der Typentheorie:



In Bezug auf die theoretische Bedeutung dieses intermediären Aethers gilt das, was über diese Aetherarten S. 78 und 153 im Allgemeinen mitgeteilt wurde.

Man erhält den Butyläthyläther durch Einwirkung von Jodäthyl auf Kaliumbutylat.

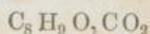


Es ist eine farblose, bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, zwischen 78—80° C. siedend, und von 0,7507 specif. Gew.

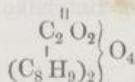
Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Butyls.

Kohlensäure-Butyläther.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

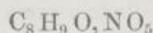


Farbloses, angenehm riechendes Liquidum, leichter als Wasser und bei 190° C. siedend. Ammoniak zerlegt diesen Ester in Butylalkohol und Carbaminsäure-Butyläther.

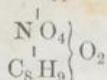
Wird erhalten durch Einwirkung von kohlensaurem Silberoxyd auf Jodbutyl bei 100° C. in zugeschmolzenen Glasröhren.

Salpetersäure-Butyläther.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, süß und stechend schmeckende, bei 130° C. siedende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, entzündlich, und mit fahler Flamme brennend.

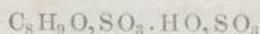
Salpetersäure-Butyläther.

174 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

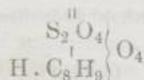
Wird durch Einwirkung von salpetersaurem Silberoxyd auf Jodbutyl bei Gegenwart von Harnstoff dargestellt.

Butyl-Schwefelsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



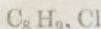
Butyl-  
schwefel-  
säure.

Ist nur in ihren Salzen bekannt. Sie bildet sich beim Vermischen von Butylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure. Man sättigt nach dem Verdünnen mit Wasser mit kohlensaurem Baryt, und bringt das Filtrat zur Krystallisation. Das Barytsalz krystallisirt in weissen, sich fettig anführenden Blättchen. Auch das Kali- und Kalksalz sind dargestellt.

Haloïdäther des Butyls.

Chlorbutyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

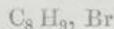


Chlor-  
butyl.

Aetherartig und etwas an Chlor erinnernd riechende, bei etwa 70° C. siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, leichter als Wasser. Wird durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Butylalkohol, oder von Phosphoroxchlorid auf Butylalkohol erhalten.

Brombutyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Brom-  
butyl.

Das in analoger Weise wie das Jodbutyl, durch Einwirkung von Brom und Phosphor auf Butylalkohol erhaltene Brombutyl riecht dem Chlorbutyl ähnlich, siedet bei 89° C., ist in Wasser unlöslich, und hat ein specif. Gew. von 1,274.

Butyl  $C_8H_9$ .

175

Jodbutyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



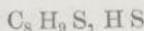
Farblose, wasserhelle, das Licht stark brechende, bei  $121^\circ C.$  siedende Flüssigkeit. In Wasser ist es unlöslich, wird am Lichte rasch gebräunt, und ist schwierig entzündlich. Es entsteht aus dem Butylalkohol bei der Einwirkung desselben auf Jod und Phosphor. Jodbutyl.

### Schwefelverbindungen des Butyls.

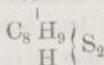
Von diesen kennt man vorläufig nur das

Butylmercaptan.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose bewegliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, und  $88^\circ C.$  Siedpunkt. Es ist leichter als Wasser, wenig löslich darin, leicht entzündlich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Butylmercaptan.

Gegen Metalloxyde verhält sich das Butylmercaptan analog den übrigen Mercaptanen. Das Quecksilber-Butylmercaptid stellt weiße perlmutterglänzende Blättchen dar. Man erhält das Butylmercaptan durch Destillation von Kaliumsulfhydrat mit einer Lösung von butylschwefelsaurem Kali.

### Ammoniakbasen des Butyls.

Man kennt nur das

Butylamin.

Syn. Petinin. Tetrylamin.



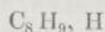
Stark ammoniakalisch und etwas aromatisch riechende Flüssigkeit, brennbar, zwischen  $60^\circ$  und  $70^\circ C.$  siedend, und in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich. Bildet Salze, und verhält sich überhaupt in allen Stücken analog den Ammoniakbasen des Methyls und Aethyls. Butylamin.

Unter den Destillationsproducten der Knochen ist eine Base: das Petinin, aufgefunden, welches mit Butylamin wahrscheinlich identisch ist.

Butylamin wurde durch Destillation von butylschwefelsaurem Kali mit cyansaurem Kali, und Behandlung des dabei gebildeten cyan- und cyanursauren Butyläthers, nachdem man ihn in Alkohol gelöst hat, mit Kali dargestellt. Das übergelassene Butylamin leitet man in Salzsäure, und scheidet aus dem salzsauren Butylamin die Base durch Aetzkalk ab.

## Butylwasserstoff.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Butyl-  
wasser-  
stoff.

Diese Verbindung bildet sich beim Erhitzen des Butylalkohols mit Chlorzink, oder des Jodbutyls mit Kalium. Sie scheint schon bei gewöhnlicher Temperatur zu siedeln. Ihre Eigenschaften sind nicht weiter bekannt.

## A m y l.

$C_{10} H_{11} = 1$  Atom  
in Verbindungen.

$C_{10} H_{11} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} 2$  Atome zu einem  
 $C_{10} H_{11} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\}$  Molekül vereinigt.  
Freies Amyl.

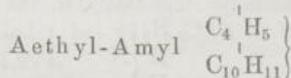
Amyl.

Das Amyl ist eine farblose klare Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruch und brennendem Geschmack, welche bei  $155^{\circ}C.$  siedet, und bei  $-30^{\circ}C.$  sich verdickt. In Wasser löst es sich nicht, wohl aber in Alkohol und Aether. Sein specif. Gew. ist 0,770.

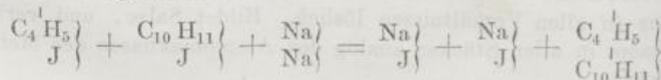
Man erhält das Amyl durch Erhitzen von Jodamyl mit Zinkamalgam, ferner bei der Zersetzung des capronsauren Kalis durch den galvanischen Strom, endlich wurde es auch unter den Destillationsproducten der Boghead- Cannel-Kohle nachgewiesen.

Gemischte  
Amyl-  
radicale.

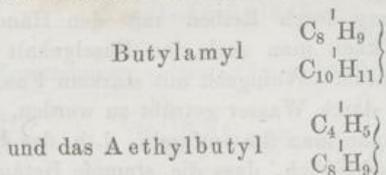
Durch Einwirkung von Natrium auf eine Mischung von Jodäthyl und Jodamyl erhält man das gemischte Radical



als eine bei  $88^{\circ}C.$  siedende Flüssigkeit von 0,7069 specif. Gew. Die Zersetzung, welche für die Typentheorie wichtig ist, wird typischermaassen ausgedrückt:



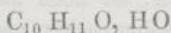
In ähnlicher Weise erhält man das



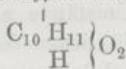
Amylalkohol.

Syn. Amyloxyhydrat. Fuselöl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Der Amylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringend widerlichem, zum Husten reizendem Geruch und brennendem Geschmack. Er ist wenig löslich in Wasser, ertheilt selbem aber den Fuselgeruch in hohem Grade, löslich in Alkohol und Aether. Er hat ein specif. Gew. von 0,818, siedet bei 132° C., ist entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Auf Papier erzeugt der Amylalkohol verschwindende durchscheinende, den Fettflecken darin ähnliche Flecken. Bis auf — 23° C. abgekühlt, erstarrt er krystallinisch. Der Amylalkohol ist giftig. In verdünntem Zustande wirkt er berauschend, in concentrirtem erzeugt er Husten, Respirationskrampf, Schwindel, Narcose. Als Gegengift wird Ammoniak empfohlen.

Amylalkohol.

Giftige Wirkungen desselben.

Die Zersetzungen, welche der Amylalkohol unter den Einwirkungen chemischer Agentien erleidet, sind denen der übrigen Alkohole analog. Durch Oxydationsmittel geht er zuerst unter Verlust von 2 H. in Valeraldehyd, dann in Valeriansäure, die ihm entsprechende Säure, über. Dieselbe Umsetzung erleidet er durch activen Sauerstoff (Ozon), durch Sauerstoff bei Gegenwart von Platinschwarz, sowie beim Erhitzen mit Kalihydrat. Der gewöhnliche Amylalkohol lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab, es gibt aber auch einen optisch unwirksamen Amylalkohol, der in seinen sonstigen Eigenschaften mit dem optisch wirksamen übereinstimmt. Die Dampfdichte des Amylalkohols wurde = 3,147 gefunden, woraus sich sein Aequivalentvolumen = 4 Volumina berechnet.

Vorkommen und Bildung. Der Amylalkohol ist der vorwiegende Bestandtheil des sogenannten Fuselöls, welches bei dem Rectificiren des Kartoffel- oder Kornbranntweins als Nebenproduct erhalten wird. Dasselbe destillirt, da es einen viel höheren Siedepunkt hat, wie der Weingeist, bei der Rectification zuletzt über, und wird in den Branntweimbrennereien für sich aufgesammelt. Der Weingeist enthält aber, so wie er gewonnen wird, immer auch etwas davon, und erhält dadurch einen fuseligen Geruch, der namentlich dann besonders deutlich wird,

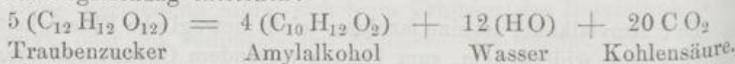
Vorkommen und Bildung.

178 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicalc.

wenn man etwas auf die Hand schüttet und verdunsten lässt, wobei man die Verdunstung durch Reiben mit den Händen beschleunigt. Auf diese Weise kann man auch den Fuselgehalt des gewöhnlichen Schnapses constatiren. Weingeist mit starkem Fuselgehalt erhält dadurch die Eigenschaft, durch Wasser getrübt zu werden. Durch Schütteln mit Knochenkohle kann man ihn entfuseln, d. h. das Fuselöl entziehen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die stumpfe Betäubung, welche den Schnapsrausch charakterisirt, und die schweren Nachwirkungen desselben durch den Gehalt des gewöhnlichen Schnapses an Amylalkohol mit veranlasst sind.

Der Amylalkohol wird durch Gährung gebildet.

Der Amylalkohol ist unzweifelhaft ein Gährungsproduct, und wird gleichzeitig mit dem Aethylalkohol durch Gährung des Zuckers erzeugt. Welche Umstände aber seine Bildung bedingen, ist noch nicht aufgeklärt. Möglicher Weise könnte er aus dem Traubenzucker nach folgender Formelgleichung entstehen:

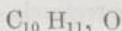


Die Reindarstellung des Amylalkohols besteht darin, dass man das rohe käufliche Fuselöl durch Schütteln mit kalihaltigem Wasser von Weingeist und Säuren befreit, und hierauf rectificirt. Zuerst, wenige Grade über 100°C. gehen Verunreinigungen, Wasser, Butylalkohol u. s. w. über, sowie aber die Temperatur auf 132°C. gestiegen ist, destillirt fast reiner Amylalkohol über, der durch wiederholte Rectificationen, zuletzt über Chlorcalcium, vollkommen rein erhalten wird.

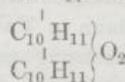
Amyläther.

Syn. Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



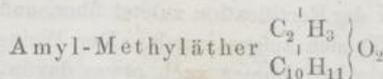
Amyläther.

Der Amyläther ist eine farblose bei 176°C. siedende Flüssigkeit von 0,779 specif. Gew. und ätherischem Geruch. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit schön rother Farbe, wird aber aus dieser Lösung durch Schütteln mit Wasser wieder farblos abgeschieden.

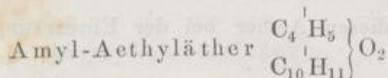
Man erhält den Amyläther beim Erhitzen des Amylalkohols mit Schwefelsäure, bei der trockenen Destillation der amylschwefelsauren Salze, und bei der Einwirkung von Jodamyl auf Kaliumamylat.

Gemischte Aether des Amyls.

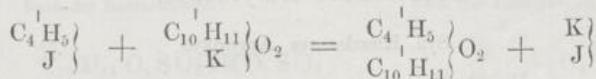
Lässt man Jodmethyl auf Kaliumamylat einwirken, so erhält man den gemischten



und durch Einwirkung von Jodäthyl auf Kaliumamylat den



Diese Zersetzungen versinnlicht nachstehende Formelgleichung:

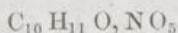


Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Amyls.

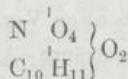
#### Salpetersäure-Amyläther.

Syn. Salpetersaures Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Oeliges farbloses Liquidum, nach Wanzen riechend, süs und brennend schmeckend. Siedet bei 148° C. und hat ein specif. Gewicht von 0,994. Ist brennbar. Salpetersäure-Amyläther.

Bildet sich bei der Destillation von Salpetersäure, Harnstoff und Amylalkohol.

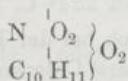
#### Salpetrigsäure-Amyläther.

Syn. Salpetrigsaures Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



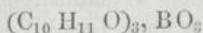
Gelbliches, bei 96° C. siedendes Liquidum von 0,877 spec. Gew. Bei jedesmaligem Erhitzen dunkler werdend. Sein Dampf eingeathmet, bewirkt heftige Kopfschmerzen. Salpetrigsäure-Amyläther.

Bildet sich bei der Destillation von Salpetersäure mit Amylalkohol, und beim Einleiten von salpetrigsaurem Gas in Amylalkohol.

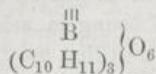
#### Borsäure-Amyläther.

Syn. Borsäures Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, ölarartige Flüssigkeit von 0,87 spec. Gew. Riecht ähnlich dem Amylalkohol, siedet bei etwa 275° C., und brennt mit weisser, grüngesäuerter Flamme. Borsäure-Amyläther.

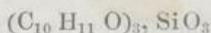
180 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.

Man erhält diesen Aether bei der Einwirkung von Chlorbor auf Amylalkohol.

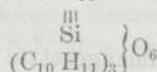
### Kieselsäure-Amyläther.

Syn. Kieselsaures Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Kiesel-  
säure-  
Amyl-  
äther.

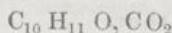
Farblose, fuselartig riechende Flüssigkeit, in Wasser unlöslich, und dadurch allmählich zersetzt. Siedet bei 123 — 125° C., und brennt beim Erhitzen an der Luft mit weisser Flamme unter Ausscheidung von Kieselerde. Sein spec. Gew. ist 0,868. In Alkohol, Aether und Amylalkohol löst er sich in allen Verhältnissen.

Der Kieselsäure-Amyläther bildet sich bei der Einwirkung von Chlorsilicium auf Amylalkohol.

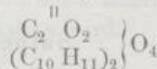
### Kohlensäure-Amyläther.

Syn. Kohlensaures Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

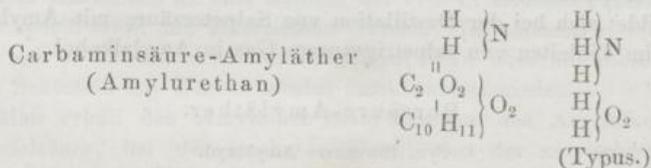


Kohlen-  
säure-  
Amyl-  
äther.

Farblose, angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit von 0,9144 spec. Gew. und etwa 224° C. Siedepunkt.

Bildet sich bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Amylalkohol, wobei zuerst Chlorkohlensäure-Amyläther entsteht, der sich bei Gegenwart von Wasser noch in Kohlensäure-Amyläther umsetzt.

Lässt man auf Amylalkohol, der mit Carbonylchlorür gesättigt ist, Ammoniak einwirken, so bildet sich



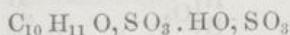
Amyl-  
urethan.

ein fester, in Alkohol, Aether und Wasser löslicher Körper, aus der wässrigen Lösung in seideglänzenden Nadeln krystallisirend. Schmilzt bei 66° und destillirt bei 220° C. unverändert über. Ist mit Leucin isomer.

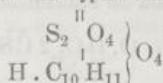
## Amyl-Schwefelsäure.

Syn. Amyloxyd-Schwefelsäure. Saures schwefelsaures Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farbloser, stark saurer, zuweilen Krystalle absetzender Syrup, beim Kochen in Amylalkohol und Schwefelsäure zerfallend. Löst Eisen und Zink, und zerlegt die kohlen-sauren Salze. Ihre Salze sind krystallisirbar und in Wasser löslich.

Amyl-Schwefelsäure.

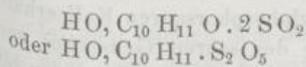
Die Amyl-Schwefelsäure bildet sich beim Vermischen von Amylalkohol mit Schwefelsäure, wobei Bräunung eintritt. Man neutralisirt mit kohlen-saurem Kalk, filtrirt den schwefelsauren Kalk ab, und verdampft die amylschwefelsauren Kalk enthaltende Lösung zur Krystallisation. Durch Zerlegung des in Alkohol gelösten Kalksalzes mit Schwefelsäure erhält man die freie Säure.

Die amylschwefelsauren Salze sind übrigens wenig beständig. Beim Kochen ihrer wässrigen Lösungen, und schon beim Stehen an der Luft zerfallen sie in Amylalkohol und schwefelsaure Salze. Das Kalksalz liefert bei der trocknen Destillation: Amylen: C<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (s. d.) nebst Amyloxyd und anderen Producten.

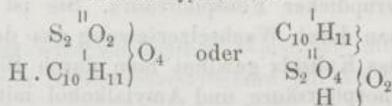
## Amyl-Dithionsäure.

Syn. Amylschweflige Säure. Amylunterschwefelsäure.

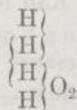
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Letztere Formel ist von dem gemischten Typus



abgeleitet, der durch das zweiatomige Radical Sulfuryl S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zusammengehalten wird.

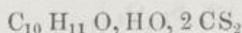
Diese Säure verhält sich der Aethyldithionsäure sehr ähnlich. Man erhält sie bei Behandlung von Schwefelcyanamyl oder Amylmercaptan mit Salpetersäure. Sättigt man die eingedampfte Flüssigkeit mit kohlen-saurem Bleioxyd, so erhält man amyldithionsaures Bleioxyd, aus dem durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die Säure in Körnern krystallisirt gewonnen wird. Die Salze der Amyldithionsäure sind leicht löslich und krystallisirbar.

Amyl-Dithionsäure.

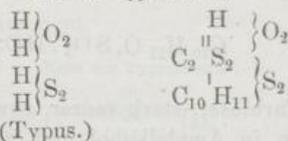
## Amylsulfokohlensäure.

Syn. Amyl-Xanthogensäure. Xanthamylsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Amyl-  
sulfo-  
kohlen-  
säure.

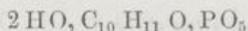
Diese Säure ist ein farbloses oder etwas gelbliches Oel von unangenehmem Geruch, welches Lackmus röthet, und angezündet mit leuchtender Flamme brennt. Ihre Salze sind zum Theil krystallisirt, zum Theil amorph.

Das Kalisalz erhält man, indem man eine Lösung von Kalihydrat in Amylalkohol mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Aus der Lösung des gelblichen Schuppen darstellenden Kalisalzes fällt Salzsäure die freie Amyl-Sulfokohlensäure.

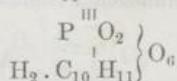
## Amylphosphorsäure.

Syn. Amyloxyd-Phosphorsäure. Saures phosphorsaures Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Amyl-  
phosphor-  
säure.

Diese Säure bildet sich beim Vermischen von Amylalkohol und syrupdicker Phosphorsäure. Sie ist nur in ihren Salzen bekannt, die man durch Wechselersetzung aus dem amylyphosphorsauren Kali erhält. Das Kalisalz gewinnt man durch Sättigung des sauren Gemisches von Phosphorsäure und Amylalkohol mit kohlen-saurem Kali, Verdunsten bis nahe zur Trockne, und wiederholte Behandlung des Rückstandes mit Alkohol, der das amylyphosphorsaure Kali löst, kohlen-saures und phosphorsaures Kali aber ungelöst lässt.

Die Salze der Amylphosphorsäure sind im Allgemeinen schwerer löslich, als die der Amylschwefelsäure.

Auch eine amylyphosphorige und biamylphosphorige Säure sind dargestellt.

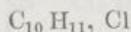
Die Ester  
des Amyls  
mit orga-  
nischen  
Säuren  
sind zum  
Theil sehr  
wohl-  
riechend,  
und in der  
Parfü-  
merie an-  
gewandt.

Die zusammengesetzten Aether des Amyls mit organischen Säuren sind zum Theil durch äusserst lieblichen fruchteähnlichen Geruch charakterisirt, und werden deshalb in der Parfümerie angewandt. Wir werden sie bei den betreffenden Säuren kennen lernen. Sie werden durch Destillation der Säuren oder ihrer Salze, in letzterem Falle nach Zusatz von Schwefelsäure mit Amylalkohol dargestellt, und es ist von Interesse, dass man aus einer so übelriechenden Substanz, wie das Fuselöl, feine Wohlgerüche erzeugen kann.

## Haloïdäther des Amyls.

## Chloramyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

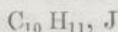


Das Amylchlorür ist eine farblose, aromatisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 102° C. siedet. Man erhält es durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure oder Phosphorchlorid auf Amylalkohol.

Amylchlorür.

## Jodamyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

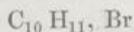


Farblose, aber am Lichte sich färbende, schwach ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,511 specif. Gew. und 147° C. Siedepunkt. Das Amyljodür wird in ähnlicher Weise wie Jodmethyl, Jodäthyl u. s. w. durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Amylalkohol dargestellt.

Amyljodür.

## Bromamyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Ist sehr ähnlich dem Jodür, und wird auf analoge Weise wie dieses, oder auch durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Amylalkohol dargestellt.

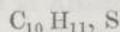
Amylbromür.

## Schwefelverbindungen des Amyls.

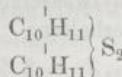
## Schwefelamyl.

Syn. Amylsulfür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Das einfach Schwefelamyl wird durch Destillation von Amylchlorür mit einer weingeistigen Auflösung von einfach Schwefelkalium als eine ölige, unangenehm zwiebelartig riechende Flüssigkeit erhalten, die leichter als Wasser ist und bei 216° C. siedet. Auch ein zweifach Schwefel-

Amylsulfür.

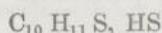
184 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicalc.

felamyl  $\left. \begin{matrix} C_{10} H_{11} \\ C_{10} H_{11} \end{matrix} \right\} S_2$ ,  $S_2$  ist dargestellt. Man erhält es durch Destillation concentrirter Lösungen von zweifach Schwefel-Kalium und amylschwefelsaurem Kali. Verhält sich dem einfach Schwefelamyl sehr ähnlich.

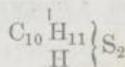
#### Amylmercaptan.

Syn. Amylsulphydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



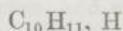
Amylmercaptan.

Farblose ölige, unangenehm zwiebelartig riechende Flüssigkeit von 0,855 specif. Gew. und 120° C. Siedepunkt. Mit Metallsalzen, namentlich Quecksilberoxyd setzt es sich nach Analogie aller übrigen Mercaptane in Mercaptide um. Das Quecksilbermercaptid  $\left. \begin{matrix} C_{10} H_{11} \\ Hg \end{matrix} \right\} S_2$  bildet sich durch directe Einwirkung und stellt kleine perlmutterglänzende Blättchen dar. Das Amylmercaptan bildet sich bei der Einwirkung von amylschwefelsaurem Kali auf Kaliumsulphydrat, auch durch Zersetzung einer weingeistigen Lösung der letzteren Verbindung durch Amylchlorür wird es erhalten.

#### Amyl und Wasserstoff.

##### Amylwasserstoff.

Nach der Radicaltheorie:



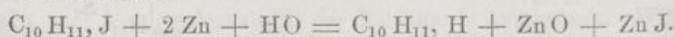
Nach der Typentheorie:



Amylwasserstoff.

Der Amylwasserstoff stellt eine farblose, leicht bewegliche, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit dar, die bei 30° C. siedet, und bei - 24° C. erstarrt. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und brennt angezündet mit weisser leuchtender Flamme.

Der Amylwasserstoff wird beim Erhitzen von Jodamyl mit Zink und Wasser erhalten:

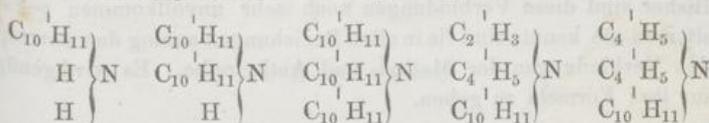


Auch bei der Zersetzung des Jodamyls durch Zink allein tritt er als secundäres Zersetzungsproduct auf.

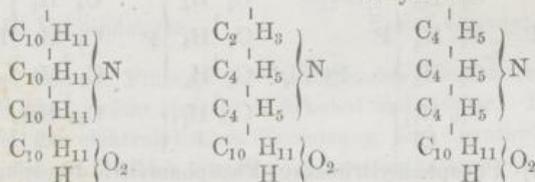
Ammoniakbasen des Amyls.

Die bisher dargestellten hierher gehörigen Verbindungen sind:

Bisher dargestellte Ammoniakbasen des Amyls.



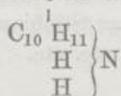
Amylamin    Biamylamin    Triamylamin    Methyläthyl-  
amylamin    Diäthylamyl-  
amin.



Tetramylum-    Methyläthylamylum-    Triäthylamylum-  
oxydhydrat    oxydhydrat    oxydhydrat

Der Charakter aller dieser Verbindungen ist der der betreffenden Ammoniak- und Ammoniumbasen der bis nun schon abgehandelten Alkoholradicale; wir könnten daher, wollten wir alle diese Verbindungen einzeln abhandeln, nur Bekanntes wiederholen; da überdies dieselben kein praktisches Interesse beanspruchen können, so begnügen wir uns damit, das Amylamin allein etwas näher zu betrachten.

Amylamin.



Das Amylamin ist eine leichte farblose Flüssigkeit, welche zugleich nach Ammoniak und Fuselöl riecht, bei 95° C. siedet, und angezündet mit leuchtender Flamme verbrennt. Mit Wasser mischt es sich zu einer stark alkalischen Flüssigkeit, die sich gegen Metallsalze dem Aethylamin analog verhält. Aus der Luft zieht es Kohlensäure an, und verwandelt sich in kohlen-saures Amylamin. Die Salze des Amylamins sind krystallisirbar, und meist leicht löslich. Das chlorwasserstoff-saure Amylamin bildet weisse fettig anzufühlende Schuppen, löslich in Wasser und in Alkohol. Das Amylamin-Platinchlorid: C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N. HCl, PtCl<sub>2</sub>, stellt in warmem Wasser lösliche goldgelbe Blätter dar.

Amylamin.

Das Amylamin entsteht bei der Zersetzung des Cyansäure-Amyl-äthers mit Kali, bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Jodamyl, beim Erhitzen von amylschwefelsaurem Kalk mit weingeistigem Ammoniak, ferner bei der trockenen Destillation der Knochen, des in Kali aufgelösten Horns, des Leucins, und ist, wie es scheint, auch im Guano enthalten.

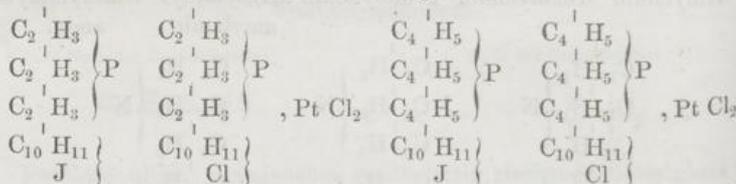
Bildungsweisen des Amylamins.

Verbindungen des Amyls mit Phosphor und Metallen.

Phosphor-  
basen des  
Amyls.

Bisher sind diese Verbindungen noch sehr unvollkommen gekannt. So weit man sie kennt, sind sie in allen Beziehungen analog den correspondirenden Verbindungen der Methyl- und Aethylreihe. Es wird genügen, hier nur ihre Formeln zu geben.

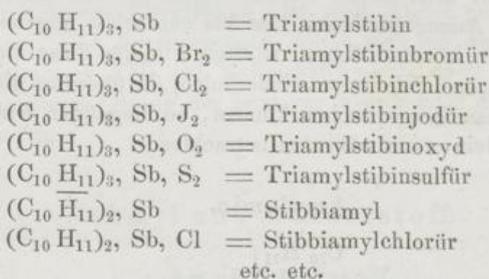
Von den Phosphorbasen sind dargestellt:



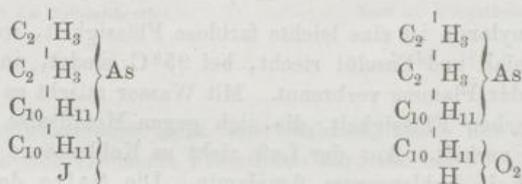
Phosphamyltri- methyl- Phosphamyltri- äthyl-  
methylumjodür lium-Platinchlorid. äthylumjodür lium-Platinchlorid.

Von den Verbindungen mit Metallen.

Metallver-  
bindungen  
des Amyls.



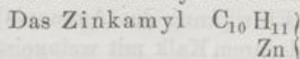
Ferner:



Arsenbimethylamylumjodür      Arsenbimethylamylumoxydhydrat

Es sollen bei der Einwirkung von Jodamyl auf Arsenkalium Verbindungen entstehen, die denen der Methyl- und Aethylreihe entsprechen, doch sind sie nicht näher studirt.

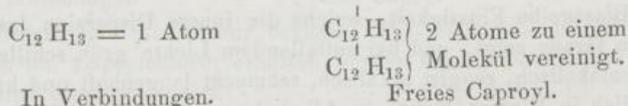
Dasselbe gilt von den Zinnamylradicalen.



ist den entsprechenden Zinkverbindungen der Methyl- und Aethylreihe in Eigenschaften und Bildungsweise analog.

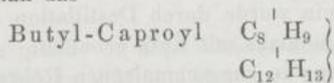
C a p r o y l.

Syn. Hexyl. Capronyl.

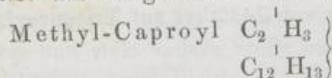


Öelartige, farblose Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Caproyl erhält man bei der elektrolytischen Zersetzung des önanthylsauren Kalis. Es ist auch im leichten Steinkohlentheer enthalten.

Bei der Elektrolyse einer Mischung von valeriansaurem und önanthylsaurem Kali erhält man das



und in ähnlicher Weise aus essigsurem und önanthylsaurem Kali das

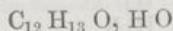


Von den Verbindungen des Caproyls sind nur wenige, und diese ziemlich unvollkommen bekannt, nämlich Caproylalkohol, Tri-caproylamin und Tricaproyläthylumjodür.

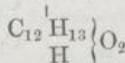
Caproylalkohol.

Syn. Capronalkohol. Hexylalkohol. Caproyloxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



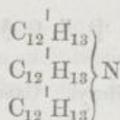
Nach der Typentheorie:



Dieser Alkohol soll in jenem Theil des rohen durch Gährung der Weintrestern entstehenden Fuselöls enthalten sein, welcher zurückbleibt, nachdem der Amylalkohol überdestillirt ist. So wie er bisher dargestellt ist, stellt er eine ölige, das Licht stark brechende Flüssigkeit dar, von aromatischem Geruch, und einem specif. Gew. von 0,833. Er ist unlöslich in Wasser, und siedet zwischen 148 — 151° C.

Mit Schwefelsäure scheint er sich den übrigen Alkoholen analog zu Caproylschwefelsäure zu vereinigen. Kali verwandelt ihn in höherer Temperatur in capronsaures Kali.

Tricaproylamin.

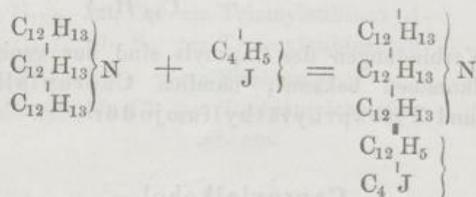


Trica-  
proyl-  
amin.

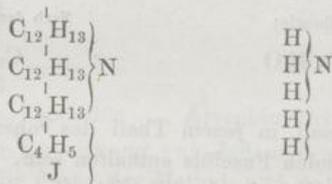
Blassgelbe Flüssigkeit, welche die innere Dispersion des Lichtes in hohem Grade zeigt, und bei auffallendem Lichte grün schillert. Riecht ammoniakalisch, reagirt alkalisch, schmeckt laugenhaft und kratzend, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, leichter als Wasser, siedet bei ungefähr 260°C. und brennt mit leuchtender russender Flamme. Eisen- und Thonerdesalze werden von der Base gefällt. Mit Säuren verbindet sie sich zu Salzen, die sämmtlich zerfliesslich sind und sich bei Luftzutritt ebenso wie die Base selbst rasch verändern. Das salzsaure Platindoppelsalz bildet seidenglänzende orangegelbe in Wasser und wässerigem Weingeist leicht lösliche Blättchen.

Das Tricaproylamin wurde durch Destillation des sauren schwefligsauren Oenanthol-Ammoniaks mit Kalk erhalten. Auch durch Erhitzen der letzteren Verbindung in zugeschmolzenen Röhren wurde Tricaproylamin dargestellt.

Durch Einwirkung von Jodäthyl auf Tricaproylamin bildet sich nach dem Schema:



Tricaproyläthylumjodür

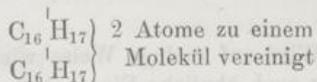


(Typus)

Trica-  
proyl-  
äthyl um  
jodür

Dicke kirschrothe syrupartige Masse, bei 30 — 40°C. flüssig werdend, von stechendem Geruch.

C a p r y l.



In Verbindungen

Freies Capryl

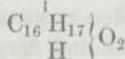
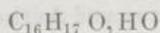
Von diesem Radical ist nur bekannt, dass es bei der Einwirkung Capryl. von Natrium auf Caprylchlorür erhalten werden kann. Von seinen Verbindungen sind mehrere studirt.

Caprylalkohol.

Syn. Capryloxyhydrat. Octylalkohol.

Nach der Radicaltheorie:

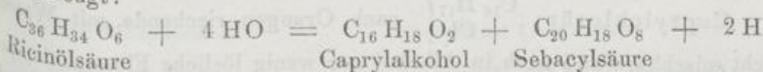
Nach der Typentheorie:



Oelige klare Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Holzgeist und Aether, bei 178° C. siedend, und mit heller leuchtender Flamme brennend. Sein specif. Gewicht wurde = 0,823 gefunden. Löst ähnlich dem Aethylalkohol Jod, Schwefel, Fette, Harze und viele andere Stoffe auf, verbindet sich mit Chlorcalcium zu einer schön krystallisirten Verbindung, und gibt mit Kalium und Natrium Caprylate.

Capryl-alkohol.

Der Caprylalkohol entsteht durch Destillation des ricinölsauren Kalis mit Kalihydrat. Es wird dabei ausserdem Sebaeysäure und Wasserstoffgas erzeugt:



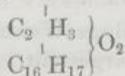
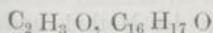
Ricinölsaure

Caprylalkohol Sebaeysäure

Capryl-Methyläther.

Nach der Radicaltheorie:

Nach der Typentheorie:



Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von penetrantem Geruch, bei 161° C. siedend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Specif. Gewicht = 0,83.

Capryl-Methyl-äther.

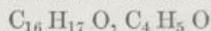
Bildet sich durch Einwirkung von Jodmethyl auf Natriumcaprylat:



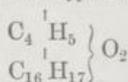
Natriumcaprylat Jodmethyl Caprylmethyläther Jodnatrium

Capryl-Aethyläther.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

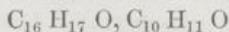


Capryl-  
Aethyl-  
äther.

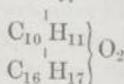
Wird auf analoge Weise wie die vorige Verbindung erhalten, und besitzt auch ähnliche Eigenschaften. Leicht flüssiges Liquidum vom Geruche aller flüchtigen Caprylverbindungen, brennbar, von 0,791 specif. Gewicht und 177° C. Siedepunkt.

Capryl-Amyläther.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

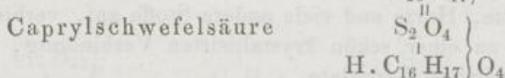
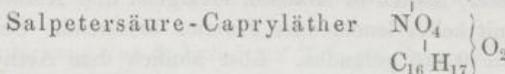
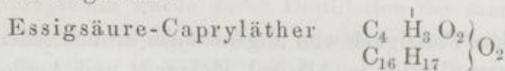


Capryl-  
Amyl-  
äther.

In Darstellung und Eigenschaften analog den vorigen.

Von den zusammengesetzten Aetherarten und Aethersäuren des Capryls sind dargestellt:

Zusammen-  
gesetzte  
Aether  
und  
Aether-  
säuren des  
Capryls.



Ihre Salze sind sämmtlich in Wasser löslich.

Ferner:

Haloid-  
äther des  
Capryls.

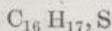
Caprylchlorür  $\left. \begin{array}{l} C_{16} H_{17} \\ Cl \end{array} \right\}$  nach Orangen riechende, mit Wasser nicht mischbare und auch in Alkohol nur wenig lösliche Flüssigkeit, bei 175° C. siedend, und mit russender grünesäumter Flamme brennend. Wurde durch Einwirkung von Salzsäure auf Caprylalkohol dargestellt.

Caprylbromür  $\left. \begin{array}{l} C_{16} H_{17} \\ Br \end{array} \right\}$  in Wasser unlösliche schwere Flüssigkeit, auf analoge Weise wie die Bromverbindungen der Methyl- und Aethylreihe dargestellt.

Capryljodür  $\left. \begin{array}{l} C_{16} H_{17} \\ J \end{array} \right\}$  noch wenig studirt. In ähnlicher Weise wie das Bromür erhalten.

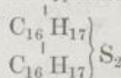
Schwefelcapryl.

Nach der Radicaltheorie:



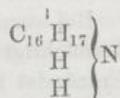
oder

Nach der Typentheorie:



Oelige Flüssigkeit, sich beim Erwärmen eines Gemisches von Jodcapryl und einfach Schwefelnatrium in alkoholischer Lösung bildend. Schwefelcapryl.

## Caprylamin.

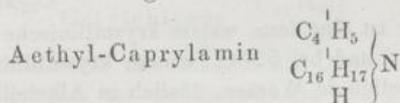


Klares, farbloses, öliges Liquidum von ammoniakalischem Geruch, und an den der Champignons erinnernd. Leichter wie Wasser, bei  $172 - 175^{\circ}C$ . siedend und stark alkalisch reagirend. Das specif. Gewicht wurde = 0,786 gefunden. Von den Salzen des Caprylamins sind das schwefelsaure und salpetersaure Salz leicht löslich und krystallisirbar, das salzsaure Salz zerfliesslich. Caprylamin.

Das Platindoppelsalz,  $C_{16}H_{19}N, HCl, PtCl_2$ , krystallisirt aus heissem Wasser in goldgelben glänzenden Lamellen, ähnlich dem Jodblei.

Das Caprylamin bildet sich bei der Einwirkung von Jodäthyl auf eine alkoholische Ammoniaklösung in zugeschmolzenen Röhren. Die dabei erzeugte jodwasserstoffsäure Verbindung destillirt man, um die reine Base zu erhalten, mit Kali.

Durch Einwirkung von Jodäthyl auf Caprylamin entsteht daraus die jodwasserstoffsäure Verbindung des



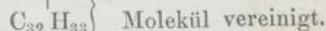
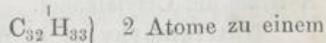
## C e t y l.

Nach der Radicaltheorie:



In Verbindungen

Nach der Typentheorie:



Freies Cetyl

Cetyl.

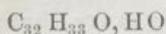
Dieses Radical ist noch nicht isolirt, von seinen Verbindungen aber sind viele dargestellt. Den Ausgangspunkt für ihre Darstellung bildet der Wallrath, *Sperma Ceti*, von dem weiter unten näher die Rede sein wird.

Die wichtigeren Cetylverbindungen sind folgende:

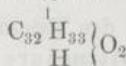
## Cetylalkohol.

Syn. Cetyloxyhydrat. Aethyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Cetyl-  
alkohol.

Weisse, feste krystallinische Masse, geruch- und geschmacklos, bei 49° C. schmelzend, und bei langsamem Erkalten in glänzenden Blättern erstarrend. Der Cetylalkohol ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und krystallisirt aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung in glänzenden Blättchen. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt er sich unzersetzt verflüchtigen, und verflüchtigt sich selbst beim Kochen mit Wasser in geringer Menge. Entzündet brennt er wie Wachs mit hellleuchtender Flamme.

Durch Erhitzen mit Kalikalk verwandelt sich der Cetylalkohol in palmitinsaures Kali,

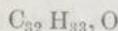


Zur Darstellung des Cetylalkohols erhitzt man Wallrath mit einer alkoholischen Auflösung von Kalihydrat, und fällt durch Zusatz von Wasser den gebildeten Cetylalkohol aus, während palmitinsaures Kali gelöst bleibt.

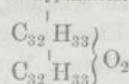
## Cetyläther.

Syn. Cetyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Cetyl-  
äther.

Der Cetyläther ist eine feste weisse krystallinische Substanz, welche bei 55° C. schmilzt, und bei 52° C. wieder krystallinisch erstarret. Der Cetyläther ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und krystallisirt aus diesen Lösungen in prachtvollen glänzenden Blättchen. Bei 300° C. destillirt er ohne Zersetzung.

Man erhält den Cetyläther durch Behandlung von Natriumcetylät mit Cetyljodür. Das Natriumcetylät bildet sich durch Einwirkung von Natrium auf Cetylalkohol.

Natriumäthylat in Weingeist gelöst und mit Jodcetyl erwärmt, gibt den

Aethyl-  
Cetyläther.

Aethyl-Cetyläther  $\left. \begin{array}{l} C_4H_5 \\ C_{32}H_{33} \end{array} \right\} O_2$  in Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 20° C. schmelzende Krystallblättchen.

Natriumamylat in Amylalkohol gelöst und mit Jodcetyl behandelt, den

Amyl-  
Cetyläther.

Amyl-Cetyläther  $\left. \begin{array}{l} C_{16}H_{11} \\ C_{32}H_{33} \end{array} \right\} O_2$  ebenfalls Krystallblättchen, bei 30° C. schmelzend.

## Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Cetyls.

Zusam-  
menge-  
setzte  
Aether des  
Cetyls.

Von den Estern des Cetyls sind das essigsäure, benzoësäure und palmitinsaure Cetyl dargestellt. Wir werden sie bei den betref-

fenden Säuren besprechen. Der Palmitinsäure-Cetyläther ist im Wallrath enthalten.

Die Cetyl-Schwefelsäure  $H.C_{32}H_{33}\left\{ \begin{array}{l} S_2 \\ O_4 \end{array} \right\}$  ist in freiem Zustande

Cetyl-Schwefelsäure.

nicht bekannt. Ihr Kalisalz erhält man in weissen Blättchen, wenn man Cetylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt, das Product in Weingeist löst, mit einer weingeistigen Kalilösung neutralisirt, das sich abscheidende schwefelsaure Kali abfiltrirt, und das Filtrat zur Krystallisation abdampft.

Durch ähnliche Behandlung des Cetylalkohols mit Schwefelkohlenstoff erhält man das

Cetylsulfokohlensäure-Kali  $K.C_{32}H_{33}\left\{ \begin{array}{l} C_2S_2 \\ O_2 \end{array} \right\}$  oder

Cetyl-Sulfokohlensäure.

übersichtlicher nach dem Typus  $\left\{ \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right\} O_2$   $\left\{ \begin{array}{l} K \\ C_2S_2 \\ C_{32}H_{33} \end{array} \right\} O_2$

Das cetylsulfokohlensäure Kali ist ein weisses krystallinisches Pulver, das von Wasser nicht benetzt wird.

Von den übrigen Verbindungen des Cetyls sind noch zu erwähnen:

Cetylchlorür  $C_{32}H_{33}\left\{ \begin{array}{l} \\ Cl \end{array} \right\}$

Chlor-, Brom- und Jodcetyl.

In Wasser unlösliches mit Alkohol und Aether leicht mischbares Liquidum. Es bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Cetylalkohol.

Cetylbromür  $C_{32}H_{33}\left\{ \begin{array}{l} \\ Br \end{array} \right\}$

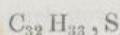
Farblose Krystallblättchen, bei 15° C. schmelzend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Man erhält sie, indem man Cetylalkohol mit Phosphor und Brom schmilzt.

Cetyljodür  $C_{32}H_{33}\left\{ \begin{array}{l} \\ Br \end{array} \right\}$

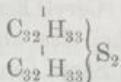
Farblose Blättchen, in ihren Löslichkeitsverhältnissen mit dem Bromür übereinstimmend, bei 22° C. schmelzend. Durch Behandlung mit Ammoniak geht es in Tricetylamin über. Das Cetyljodür wird in analoger Weise wie die Jodüre der übrigen Alkoholradicale erhalten.

### Schwefelcetyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



194 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicalc.

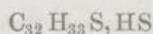
Schwefel-  
cetyl.

Man erhält es, indem man weingeistige Lösungen von Cetylchlorür und Schwefelkalium erwärmt. Das Product wird in heissem Wasser geschmolzen, und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Silberglänzende, bei 57° C. schmelzende, in Aether und heissem Alkohol lösliche Blättchen.

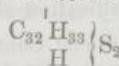
### Cetyl-Mercaptan.

Syn. Cetylsulphydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

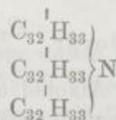


Cetyl  
Mercap-  
tan.

Seine Eigenschaften sind denen des Schwefelcetyls sehr ähnlich. Es schmilzt schon bei 50° C., und erstarrt nicht strahlig wie Schwefelcetyl, sondern in zarten dendritischen Krystallen. Seine alkoholische Lösung gibt mit Silberoxydsalzen und mit Quecksilberchlorid weisse Niederschläge.

Zur Darstellung des Cetylmercaptans vermischt man weingeistige Lösungen von Cetylchlorür und Kaliumsulphydrat, setzt Bleizuckerlösung zu, fällt mit Wasser, und zieht den Niederschlag mit Aether aus.

### Tricetylamin.



Tricetyl-  
amin.

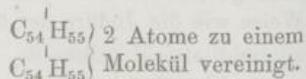
Farblose, bei 39° C. schmelzende Nadeln, beim Erkalten krystallinisch erstarrend. In heissem Alkohol löslich, und daraus beim Erkalten niederfallend. Seine Salze sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Sein Platindoppelsalz ist ein gelber pulveriger, in Alkohol kaum löslicher Niederschlag.

Man erhält das Tricetylamin, indem man in auf 180° C. erwärmtes Jodcetyl Ammoniakgas einleitet.

### Ceryl.



In Verbindungen.



Freies Ceryl.

Ceryl.

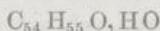
Von dem Ceryl kennt man nur das cerotylsaure Ceryl, den Hauptbestandtheil des chinesischen Wachses, von dem wir bei der entsprechenden Säure handeln werden, und den

Myricyl  $C_{60}H_{61}$ . 195

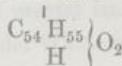
### Cerylalkohol.

Syn. Cerotin, Ceryloxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Weisse wachsartige, bei 97° C. schmelzende Masse, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Bei sehr hoher Temperatur lässt er sich nur theilweise unzersetzt destilliren; ein Theil erleidet dabei eine Zersetzung in Wasser und Cerotin. Mit Kalikalk geschmolzen, geht er unter Wasserstoffentwicklung in cerotylsures Kali über:

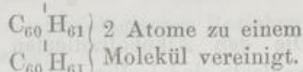


Der Cerylalkohol wird aus dem chinesischen Wachs dargestellt, indem man selbes mit Kalihydrat schmilzt, das Product in heissem Wasser löst, mit Chlorbarium fällt, und aus dem Niederschlage den Cerylalkohol durch Alkohol oder Aether auszieht.

### Myricyl, Melyl.



In Verbindungen.



Freies Myricyl.

Auch von diesem Radical kennt man nur das palmitinsäure Myricyl, welches in dem in Alkohol unlöslichen Theile des Bienenwachses, dem sogenannten Myricin enthalten ist, und den Myricylalkohol.

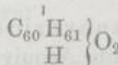
### Myricylalkohol.

Syn. Myricyloxydhydrat, Melyloxydhydrat, Melissylalkohol.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



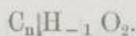
Feste weisse Masse von seidenartigem Glanz, bei 85° C. schmelzend, und beim Erkalten krystallinisch erstarrend. Beim Erhitzen verflüchtigt sich der Myricylalkohol zum Theil unverändert, zum Theil aber wird er zersetzt. Mit Kalikalk erhitzt, verwandelt er sich in melissylsures Kali: Myricyl-alkohol.



Man erhält ihn durch Behandlung mit Kalihydrat aus dem Bienenwachs in ähnlicher Weise wie den Cerylalkohol aus dem chinesischen Wachs.

B. Den einatomigen Alkoholradicalen der Reihe  
 $C_n H_{n+1}$  entsprechende einatomige  
 Säureradiale.

Allgemeine Formel



Vergl. Tabelle I. Columne 2.

Die den Alkoholradicalen der Reihe  $C_n H_{n+1}$  entsprechenden Säureradiale sind isolirt nicht bekannt; ihre Annahme aber rechtfertigt sich durch ihre Uebertragbarkeit in Verbindungen. Sie sind sauerstoffhaltig, und bilden eine noch vollständigere homologe Reihe als die abgehandelten Alkoholradiale, eine Reihe, in der nur mehr wenige Lücken vorhanden sind. Von ihren Verbindungen kennt man folgende:

Einbasische Säuren von der Formel  $(C_n H_n) O_4$ .

1. Die Oxyhydrate im Sinne der Radicaltheorie: eine Reihe einbasischer Säuren, die man unter der Bezeichnung homologe Säuren von der Formel  $(C_n H_n) O_4$ , oder Fettsäuren zusammenzufassen pflegt. Im Sinne der Typentheorie sind sie Wasser, in dem 1 H durch ein Säureradical vertreten ist.

Anhydride dieser Säuren. Aldehyde.

2. Die Anhydride dieser Säuren, im Sinne der Typentheorie Wasser, in dem beide Aequivalente H durch Säureradiale substituirt sind.

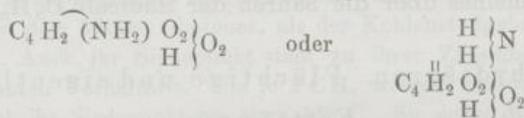
3. Die Hydrüre oder Wasserstoffverbindungen, die Aldehyde der correspondirenden Alkohole, aus diesen durch Verlust von 2 H entstanden. Sie werden typisch vom Typus  $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\}$  durch Vertretung eines Aeq. H durch ein Säureradical abgeleitet.

Ketone.

4. Die Ketone oder Acetone,  $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\}$  in welchem 1 Aeq. H durch ein Säureradical und 1 Aeq. H durch ein Alkoholradical vertreten ist.

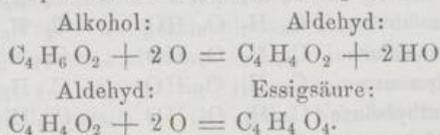
5. Die Chlorüre,  $\left. \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \right\}$  in dem H durch ein Säureradical vertreten ist. Chlortre.
6. Die zusammengesetzten Aether,  $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O_2$ , in dem 1 H durch Ester.  
ein Säureradical, 1 H durch ein Alkoholradical ersetzt ist.
7. Die Amide: Ammoniak, in welchem der Wasserstoff ganz oder Amide.  
zum Theil durch Säureradiale vertreten ist.
8. Aminsäuren, auch wohl Amidosauren, zu unterscheiden von Amido-  
den Aminsäuren mehratomiger Säureradiale. Sie sind nämlich, obgleich säuren.  
aus Säuren entstanden, keine Säuren mehr, sondern indifferent oder gar  
schwach basische Substanzen, die gewöhnlich durch Reduction von Nitro-  
substitutionsproducten der hierher gehörigen Säuren mittelst Schwefel-  
wasserstoffs erhalten werden, und als Säuren aufzufassen sind, in denen  
1 Aeq. H des Radicals durch Amid:  $NH_2$  vertreten ist. Betrachtet man  
sie als vom Typus Ammoniak-Wasser abzuleiten, so muss man an-  
nehmen, dass die einatomigen Säureradiale unter den Umständen, die  
bei der Bildung der Amidosauren obwalten, zweiatomig geworden sind.

Die Acetamidosaure kann z. B. aufgefasst werden als:

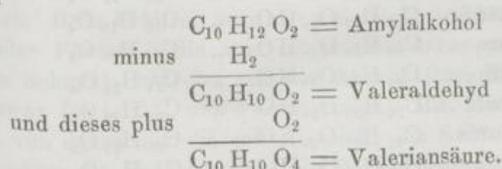


Von diesen Verbindungen sind einige in physiologischer Beziehung sehr wichtig, wie wir weiter unten sehen werden.

Von den angeführten Verbindungen der in Rede stehenden Säure-  
radiale sind die Aldehyde und Säuren zu den Alkoholen in nächster Beziehung  
und genetischer Beziehung stehend. Aldehyde und Säuren entstehen der Säuren  
nämlich durch Oxydationsvorgänge aus den Alkoholen, so dass jedem und Hy-  
Alkohol ein Aldehyd und eine Säure entspricht. Indem nämlich die Al- dratre (Al-  
kohole 2 H verlieren, gehen sie in Aldehyde, und diese durch Aufnahme dehyde)  
von 2 O in die entsprechende Säure über. So gibt: der Säure-  
 $C_n H_{n-1} O_2$   
zu den  
Alkoholen.



So ist



Theoretisch entspricht, wie gesagt, jedem Alkohol ein Aldehyd und eine sogenannte Aldehydsäure, d. h. eine Säure der Radiale  $C_n H_{n-1} O_2$ .

Thatsächlich aber fehlen von einzelnen Alkoholen bisher noch die Aldehyde, und anderseits sind von mehreren Säuren noch die entsprechenden Alkohole nicht aufgefunden oder dargestellt.

Was von den physiologisch interessanten Beziehungen der Alkoholradicale S. 104 u. f. aufgeführt wurde, gilt auch von den Säureradicale, ganz besonders ist aber hier ihre Beziehung zu den Fetten hervorzuheben, die darin besteht, dass die hierher gehörigen Säuren zum Theil als Bestandtheile der Fette nachgewiesen sind, und zum Theil aus diesen durch Oxydationsvorgänge entstehen, wie alsbald näher erörtert werden soll.

Auch in den Säureradicale kann der Wasserstoff durch Chlor und andere Salzbildner, durch  $\text{NO}_4$ , durch Amid u. s. w. Aequivalent für Aequivalent vertreten werden.

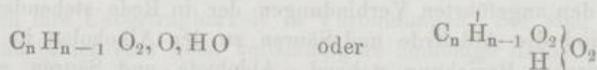
Bei weitem die wichtigsten der Verbindungen der Säureradicale  $\text{C}_n\text{H}_{n-1}\text{O}_2$  sind die Säuren. Wir werden daher auch ihren allgemeinen Charakter und ihre wichtigeren Umsetzungen vor Allem näher ins Auge fassen.

Der Wasserstoff in den Säureradicale kann durch Chlor und andere Salzbildner substituirt werden.

#### Allgemeines über die Säuren der Radicale $\text{C}_n\text{H}_{n-1}\text{O}_2$ .

Aldehydsäuren. Flüchtige und eigentliche Fettsäuren.

#### Allgemeine Formel.



Diese Säuren sind folgende:

Ameisensäure .	$\text{C}_2 \text{H}_2 \text{O}_3, \text{HO}$	oder	$\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_4$
Essigsäure .	$\text{C}_4 \text{H}_5 \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}_4$
Propionsäure .	$\text{C}_6 \text{H}_7 \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_6 \text{H}_6 \text{O}_4$
Buttersäure .	$\text{C}_8 \text{H}_7 \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_8 \text{H}_8 \text{O}_4$
Valeriansäure .	$\text{C}_{10} \text{H}_9 \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{10} \text{H}_{10} \text{O}_4$
Capronsäure .	$\text{C}_{12} \text{H}_{11} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{12} \text{H}_{12} \text{O}_4$
Oenanthylsäure	$\text{C}_{14} \text{H}_{13} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{14} \text{H}_{14} \text{O}_4$
Caprylsäure .	$\text{C}_{16} \text{H}_{15} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{16} \text{H}_{16} \text{O}_4$
Pelargonsäure	$\text{C}_{18} \text{H}_{17} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{18} \text{H}_{18} \text{O}_4$
Caprinsäure .	$\text{C}_{20} \text{H}_{19} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{20} \text{H}_{20} \text{O}_4$
Laurinsäure .	$\text{C}_{24} \text{H}_{23} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{24} \text{H}_{24} \text{O}_4$
Cocinsäure .	$\text{C}_{26} \text{H}_{25} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{26} \text{H}_{26} \text{O}_4$
Myristinsäure .	$\text{C}_{28} \text{H}_{27} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{28} \text{H}_{28} \text{O}_4$
Palmitinsäure .	$\text{C}_{32} \text{H}_{31} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{32} \text{H}_{32} \text{O}_4$
Stearinsäure .	$\text{C}_{36} \text{H}_{35} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{36} \text{H}_{36} \text{O}_4$
Arachinsäure .	$\text{C}_{40} \text{H}_{39} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{40} \text{H}_{40} \text{O}_4$

Behensäure .	$C_{44} H_{43} O_3, HO$	oder	$C_{44} H_{44} O_4$
Cerotinsäure .	$C_{54} H_{53} O_3, HO$	„	$C_{54} H_{54} O_4$
Melissinsäure .	$C_{60} H_{59} O_3, HO$	„	$C_{60} H_{60} O_4$

Die in diese homologe Reihe gehörenden Säuren führen bis zur Caprinsäure inclusive den Namen flüchtige Fettsäuren oder lipogene Säuren. Diese sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, meist ölartig, und auf Papier zum Theil verschwindende Fettflecken erzeugend. Sie sind flüchtig, d. h. sie lassen sich unzersetzt destilliren und gehen beim Kochen mit Wasser, wengleich ihr Siedepunkt höher als der des Wassers liegt, mit den Wasserdämpfen bei der Destillation über. Sie sind ausgezeichnet durch einen stechenden Geruch und brennenden Geschmack. Unter  $0^\circ C$ . erstarren sie krystallinisch. Einige davon sind im concentrirten Zustande entzündlich. In Wasser, Alkohol und Aether sind sie löslich; ihre Löslichkeit in Wasser nimmt aber mit der Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes ab, so dass sich die höheren Glieder der Reihe mit Wasser nicht mehr mischen. Ihre Lösungen röthen stark Lackmus. Mit Basen bilden sie meist lösliche und krystallisirbare Salze, wobei sich wieder die Regelmässigkeit zeigt, dass die Löslichkeit der Baryt- und Silbersalze in dem Maasse abnimmt, als der Kohlenstoffgehalt der Säure sich erhöht. Auch ihr Siedepunkt steht zu ihrer Zusammensetzung in einem constanten Verhältniss. Um je 2 CH, welche sie mehr enthalten, steigt nämlich ihr Siedepunkt um etwa  $19^\circ C$ . So siedet die

Ameisensäure bei	$99^\circ C$ .
Essigsäure .	„ $118^\circ C$ .
Propionsäure .	„ $137^\circ C$ .
Buttersäure .	„ $156^\circ C$ .
Valeriansäure .	„ $175^\circ C$ .

Allgemeiner Charakter der flüchtigen Fettsäuren.

Siedepunktregel-mässigkeiten der flüchtigen Fettsäuren.

doch verwischt sich bei den höheren Gliedern diese Regelmässigkeit mehr und mehr.

Die eigentlichen Fettsäuren, welche mit der Laurinsäure beginnen, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, geruch- und geschmacklos, machen auf Papier im geschmolzenen Zustande nicht wieder verschwindende Fettflecken, und lassen sich nur im luftleeren Raume unzersetzt verflüchtigen. In Wasser sind sie vollkommen unlöslich, löslich in siedendem Alkohol, woraus sie sich beim Erkalten in Krystallen ausscheiden; leicht löslich in Aether. Ihre Lösungen röthen Lackmus nur schwach. Beim Erhitzen entzünden sie sich, und brennen mit leuchtender russender Flamme. Sie sind leicht schmelzbar und zeigen einen constanten Schmelzpunkt, der mit der Anzahl ihrer Kohlenstoffäquivalente, und zwar für je 2 C um  $3-4^\circ$  steigt. Mit Metalloxyden bilden sie Salze, von denen nur die mit Alkalien: die Seifen, von denen weiter unten näher die Rede sein wird, in Wasser löslich sind.

Allgemeiner Charakter der eigentlichen Fettsäuren.

Vorkommen. Die flüchtigen Fettsäuren finden sich zum Theil in pflanzlichen und thierischen Organismen, sie sind ferner Zersetzungspro-

Vorkommen.

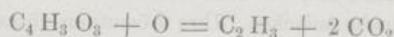
200 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradical-

ducte pflanzlicher und thierischer Verbindungen durch mannigfache oxydirende Agentien. Unter den thierischen Substanzen liefern namentlich die Fette und Albuminate dieselben bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln und bei ihrer freiwilligen Zersetzung. Aus der Oelsäure kann ferner ebenfalls die ganze Reihe durch Behandlung mit Salpetersäure gewonnen werden.

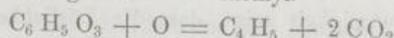
Die eigentlichen Fettsäuren sind Bestandtheile der verschiedenen Fette des Pflanzen- und Thierreichs.

Von ihren chemischen Beziehungen und Umsetzungen sind nachstehende als allgemein wichtig hervorzuheben:

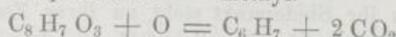
Die Salze der hierher gehörigen Säuren werden durch Elektrolyse, so weit man dieses Verhältniss studirt hat, stets in der Weise zerlegt, dass die Säure in Kohlensäure und in ein Alkoholradical zerfällt, welches um 2 Aeq. C. weniger enthält als das Säureradical, so gibt bei der Electrolyse



Essigsäure. Methyl.



Propionsäure. Aethyl.



Buttersäure. Propyl.



Valeriansäure. Butyl.

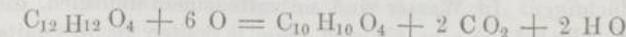


Capronsäure. Amyl.

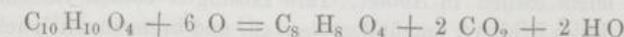
Dieses Verhalten gibt einerseits ein Mittel an die Hand, die Alkoholradicalc zu isoliren, und anderseits gründet sich hierauf eine Theorie über die Constitution der betreffenden Säuren.

Durch oxydirende Agentien kann jede einzelne dieser Säuren in das vorhergehende Glied der Reihe verwandelt werden, indem dabei 2 Aeq. C und 2 Aeq. H zu Kohlensäure und Wasser oxydirt werden.

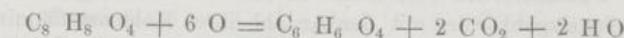
So gibt



Capronsäure Valeriansäure



Valeriansäure Buttersäure



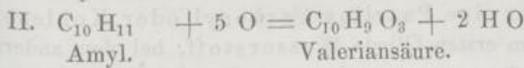
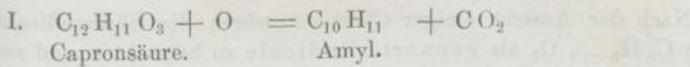
Buttersäure Propionsäure

u. s. w.

Man kann diesen Vorgang auch im Zusammenhange mit der Modalität der elektrolytischen Zersetzung in nachstehender Weise auffassen:

Wichtigere Zersetzungen derselben. Zersetzung derselben durch Elektrolyse.

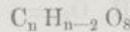
Durch Oxydationsmittel kann jedes Glied der Reihe in das unmittelbar vorhergehende verwandelt werden.



Es würde demnach zuerst durch Oxydation von Kohlenstoff Amyl gebildet, und dieses ginge durch weitere Einwirkung von Sauerstoff unter H Verlust und Sauerstoffaufnahme in die betreffende Säure über.

Durch energische Oxydationsmittel, namentlich durch Salpetersäure werden aber unsere homologen einbasischen Säuren in eine correspondirende, ebenfalls homologe Reihe zweibasischer Säuren verwandelt.

Diese homologe Reihe zweibasischer Säuren hat die allgemeine Formel:



und der Vorgang der Oxydation wird daher durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:

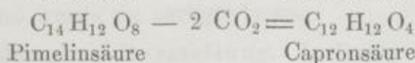
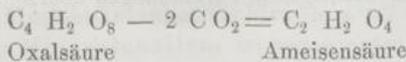
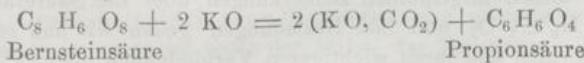


Da diese Verwandlung auch in physiologischer Beziehung interessant ist, so stellen wir die correspondirenden ein- und zweibasischen Säuren einander gegenüber:

	1bas. Säuren.	2bas. Säuren.
Ameisensäure	$C_2 H_2 O_4$ . . .	— — —
Essigsäure	$C_4 H_4 O_4$ . . .	$C_4 H_2 O_8 =$ Oxalsäure
Propionsäure	$C_6 H_6 O_4$ . . .	— — —
Buttersäure	$C_8 H_8 O_4$ . . .	$C_8 H_6 O_8 =$ Bernsteinsäure
Valeriansäure	$C_{10} H_{10} O_4$ . . .	$C_{10} H_8 O_8 =$ Pyroweinsäure
Capronsäure	$C_{12} H_{12} O_4$ . . .	$C_{12} H_{10} O_8 =$ Adipinsäure
Oenanthylsäure	$C_{14} H_{14} O_4$ . . .	$C_{14} H_{12} O_8 =$ Pimelinsäure
Caprylsäure	$C_{16} H_{16} O_4$ . . .	$C_{16} H_{14} O_8 =$ Suberinsäure
Pelargonsäure	$C_{18} H_{18} O_4$ . . .	— — —
Caprinsäure	$C_{20} H_{20} O_4$ . . .	$C_{20} H_{18} O_8 =$ Sebacylsäure.

Die aus den in Rede stehenden Säuren durch Oxydation entstandenen zweibasischen Säuren gehen durch Schmelzen mit Kalihydrat wieder in einbasische über, jedoch in der Weise, dass immer das der ursprünglichen Säure zunächst stehende niedrigere Glied gebildet wird.

So gibt Bernsteinsäure, mit Kalihydrat geschmolzen, nicht Buttersäure, sondern Propionsäure.



etc. etc.

Uebergang der Säuren in zweibasische einer anderen homologen Reihe durch Oxydation von Wasserstoff und Eintritt von Sauerstoff.

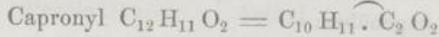
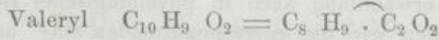
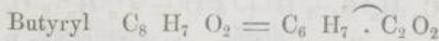
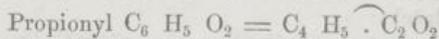
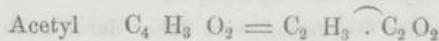
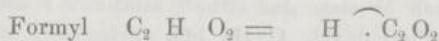
Durch Schmelzen mit Alkalien gehen die zweibasischen Säuren wieder in einbasische Säuren der Gruppe  $C_n H_n O_4$  über, und zwar in das nächst niedrigere Glied der correspondirenden Säure.

Man betrachtet die Säureradicalc auch als gepaarte Radicalc, bestehend aus Carbonyl und Wasserstoff oder einem Alkoholradical.

Nach der Ansicht einiger Chemiker wären die Säureradicalc der Reihe  $C_n H_{n-1} O_2$  als gepaarte Radicalc zu betrachten, und zwar in der Weise, dass der eine Paarling Carbonyl oder Kohlenoxyd, der andere aber beim ersten Gliede Wasserstoff, bei den andern ein Alkoholradical wäre.

Diese Anschauung stützt sich vorzüglich auf die elektrolytische Zerlegung der betreffenden Säuren, wobei ein Alkoholradical und Kohlenensäure (durch Oxydation aus Kohlenoxyd entstanden gedacht) auftreten, und auf die Möglichkeit der Synthese einzelner dieser Säuren (der Ameisensäure) aus Kohlenoxyd.

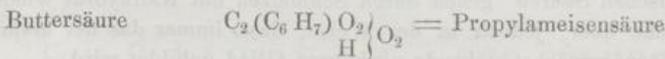
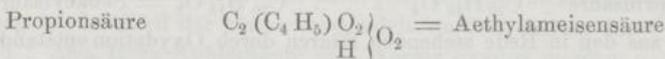
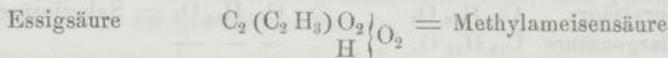
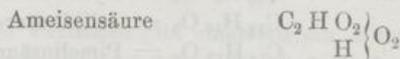
Nach dieser Ansicht wäre



Man kann sie auch betrachten als Formyl, in dem 1 Aequ. H durch ein Alkoholradical substituirt ist.

Nach der Ansicht Anderer, welche sich ebenfalls auf gewisse Reactionen stützt, könnte man in allen Säuren das Radical Formyl annehmen, worin 1 Aeq. H durch ein Aequivalent eines Alkoholradicals vertreten wäre.

Es wäre nach dieser Ansicht



u. s. w.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen über die Säureradicalc der Gruppe  $C_n H_{n-1} O_2$  und ihre Beziehungen gehen wir nun zu den einzelnen Radicalen und ihren wichtigeren Verbindungen über.

Formyl.



Von diesem Radicale ist nur eine Verbindung gekannt, nämlich die Ameisensäure und ihre Ester.

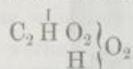
Formylsäure.

Syn. Ameisensäure, *Acidum formicum*.

Nach der Radicaltheorie:

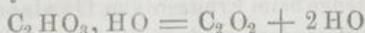


Nach der Typentheorie:



Die Ameisensäure in concentrirtem Zustande ist eine farblose, schwach rauchende, stechend und nach Ameisen riechende Flüssigkeit, welche unter 0° C. krystallinisch erstarrt, bei 99° C. siedet, und ein specif. Gew. von 1,253 besitzt. Ihr Dampf ist brennbar. Ihr Geschmack ist ätzend und stark sauer, auf die Haut gebracht, bewirkt sie Blasenziehen und Röthung. Mit Wasser, Weingeist und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen. In verdünnter wässriger Lösung schmeckt sie angenehm sauer. Ameisen-  
säure.

Erwärmt man Ameisensäure mit concentrirter Schwefelsäure, so zerfällt sie in Kohlenoxyd und Wasser:



Mit Oxydationsmitteln behandelt, verwandelt sie sich in Kohlenoxyd und Wasser, und reducirt die Oxyde edler Metalle aus ihren Lösungen regulinisch. Aus Quecksilberchloridlösung fällt sie Quecksilberchlorür.

Vorkommen. Die Ameisensäure im freien Zustande und in Salzen ist in der Natur ziemlich verbreitet, und ist eines der häufigsten Oxydationsproducte organischer Körper. Von physiologischem Interesse ist ihr Vorkommen in den Ameisen, daher der Name Ameisensäure, in den Giftorganen und Brennstacheln gewisser Insecten, in den Brennhaaren der Processionsraupe, in den Brennesseln (*Urticeen*), ferner in thierischen Secreten und parenchymatösen Säften: im Schweiß, im Saft der Milz, der Pancreas, Thymusdrüse, im Muskelfleische, Gehirn u. s. w. Auch in den Fichtennadeln, in Mineralquellen, im sogenannten Mineralmoor, endlich im Guano wurde sie nachgewiesen. Vor-  
kommen.

Bildung und Darstellung. In Bezug auf die Bildung der Ameisensäure ist zunächst die aus dem Methylalkohol oder Holzgeist durch Bildung  
und Dar-  
stellung.

204 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradical-  
oxydirende Agentien, und unter dem Einflusse des Platinmohrs  
zu erwähnen.

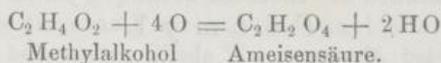
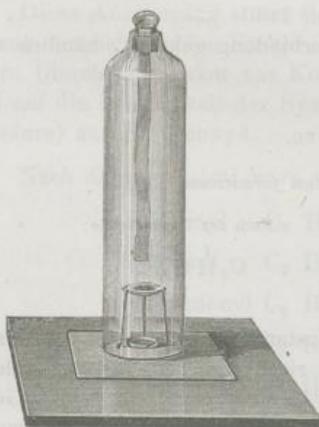
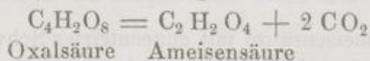


Fig. 4.



Bringt man auf eine Glasplatte eine Uhrscheibe mit Methylalkohol, darüber auf einem Drahtdreifuss ein Schälchen mit Platinmohr, und stülpt man über das Ganze eine Glocke mit Tubulus, durch den man einen befeuchteten Lackmuspapierstreifen in die Glocke herabhängen lässt, der mittelst eines lose aufsitzenden Korks in die Tubulatur eingeklemmt ist, so sieht man schon nach wenigen Minuten den Lackmuspapierstreifen sich röthen, und gleichzeitig entwickelt sich der durchdringende charakteristische Geruch der Ameisensäure. Die Construction des einfachen Apparates versinnlicht Fig. 4.

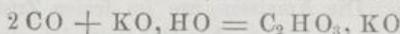
Die Ameisensäure bildet sich ausserdem beim Erhitzen von Oxalsäure (am besten mit Sand vermengt) neben Kohlensäure:



In reichlicher Menge beim Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin, wobei letzteres nicht verändert wird, und in einer bisher noch nicht aufgeklärten Weise wirkt.

Bildung der Ameisensäure durch Synthese.

Sie bildet sich ferner durch Synthese, wenn man Kohlenoxydgas bei 100° C. längere Zeit mit Kalihydrat in Berührung lässt. Das Kohlenoxyd wird allmählich absorbiert, und es entsteht ameisen-saures Kali:



Die Ameisensäure ist endlich ein Oxydationsproduct der Albuminate, des Leims, des Zuckers, der Stärke, wenn man diese Stoffe mit Chromsäure, Braunstein und Schwefelsäure, oder auch wohl (Zucker und Stärke) nur mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt. Die Bildung der Ameisensäure durch Oxydation der Albuminate und Kohlehydrate, erklärt ihr Vorkommen im Thierorganismus. Auch aus vielen anderen organischen Stoffen kann sie übrigens durch Oxydationsmittel erhalten werden.

Man hat früher die Ameisensäure durch Destillation der Waldameisen mit Wasser dargestellt. Gegenwärtig aber gewinnt man sie vortheilhafter durch Destillation eines Gemenges von Stärke, Braunstein und Schwefelsäure, oder von Zucker mit saurem chromsaurem Kali und

Schwefelsäure. Das Destillat wird mit Kalkmilch gesättigt, eingedampft und der ameisensaure Kalk mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Aus der übergelassenen wässrigen Ameisensäure stellt man die wasserfreie Säure dar, indem man sie an Bleioxyd bindet, und das trockene ameisensaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Auch durch Destillation einer Oxalsäurelösung mit Glycerin kann Ameisensäure mit Vortheil dargestellt werden.

Der Ameisengeist oder *Spiritus formicarum* der Pharmacie, *Spiritus formicarum.* welcher durch Destillation von Ameisen mit rectificirtem Weingeist gewonnen wird, ist eine Lösung von Ameisensäure in Weingeist.

Ameisensaure Salze. Dieselben, zusammengesetzt nach der Ameisensaure Salze. Formel  $C_2H^1O_2 \left\{ \begin{array}{l} \\ M \end{array} \right\} O_2$  sind alle in Wasser löslich, die ameisensauren Alkalien zerfliesslich. In Alkohol lösen sich nur wenige. Gegen Schwefelsäure und die Lösungen edler Metalloxyde verhalten sie sich wie die freie Säure. Eisenoxydsalze färben sie roth. Mit Schwefelsäure und Weingeist übergossen, entwickeln sie beim Erwärmen Ameisenäther, erkennbar an seinem lieblichen Geruch. Beim Glühen hinterlassen sie kohlen-saure Salze, Oxyd oder Metall. Man erhält die ameisensauren Salze durch Auflösen der Metalloxyde oder kohlen-sauren Metalloxyde in der wässrigen Säure.

Ameisensaures Ammoniumoxyd,  $C_2H^1O_2 \left\{ \begin{array}{l} \\ NH_4 \end{array} \right\} O_2$ , krystallisirt in Ameisensaures Ammoniak geht beim Erhitzen in Blausäure über. rechtwinkligen Prismen. Wird es rasch erhitzt, so verliert es 4 Aeq. Wasser und verwandelt sich in das Nitril der Ameisensäure: Blausäure oder Cyanwasserstoffsäure.

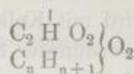
Es geht also durch einfaches Erhitzen eine vollkommen unschädliche Substanz in ein furchtbares Gift über. Wir werden später sehen, dass umgekehrt die Blausäure sich durch Wasseraufnahme wieder in ameisensaures Ammoniak zurückverwandeln kann.

Ameisensaures Bleioxyd,  $C_2H^1O_2 \left\{ \begin{array}{l} \\ Pb \end{array} \right\} O_2$ , krystallisirt in glänzenden Ameisensaures Bleioxyd. weissen Säulen. Es ist in Wasser schwer, in Weingeist fast gar nicht löslich. Mit Schwefelwasserstoff behandelt, zerlegt es sich in Schwefelblei und Ameisensäure.

### Ester des Formyls.

#### Zusammengesetzte Aether der Ameisensäure.

Sie sind gewissermaassen Salze der Ameisensäure, in welchen an der Stelle des Metalls sich ein Alkoholradical befindet. Ihre allgemeine Formel ist daher:

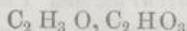


Besondere Erwähnung verdienen hier:

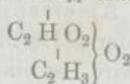
Ameisen-  
saurer  
Methyl.

Ameisensaures Methyl. Ameisensäure-Methyläther. Ameisen-  
saurer Methoxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



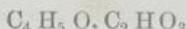
Wasserhelle ätherisch riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und zwischen 36° — 38° C. kochend.

Wird durch Destillation von Schwefelsäure-Methyläther mit ameisen-  
saurer Natron erhalten.

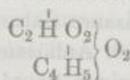
Ameisen-  
saurer  
Aethyl.

Ameisensaures Aethyl. Ameisensäure-Aethyläther. Ameisen-  
saurer Aethoxyd. Ameisenäther.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



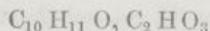
Wasserhelle Flüssigkeit von 0,915 specif. Gewicht, bei 54° C. siedend. Riecht stark und angenehm nach Pfirsichkernen oder auch wohl nach Rum oder Arrak und schmeckt gewürzhaft. Ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und wird in schlecht schliessenden Gefässen bald sauer. Mit Kali behandelt, zerfällt der Ameisensäure-Aethyläther in Alkohol und ameisen-  
saurer Natron. Er wird durch Destillation von ameisen-  
saurer Natron, Alkohol und Schwefelsäure erhalten. Auch bei der Einwirkung von Alkohol auf concentrirte Ameisensäure, und bei der Destillation eines Gemenges von Stärke, Braunstein, Schwefelsäure und Alkohol bildet er sich.

Er wird bei der Fabrikation künstlichen Rums und Arraks verwendet.

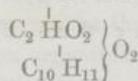
Ameisen-  
saurer  
Amyl.

Ameisensaures Amyl. Ameisensäure-Amyläther. Ameisen-  
saurer Amyoxyd.

Nach der Radicaltheorie:

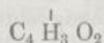


Nach der Typentheorie:



Wasserhelles Fluidum von 0,874 specif. Gewicht, bei 116° C. siedend, und von angenehmem Obstgeruch. Wenig löslich in Wasser. Man erhält diesen Ester durch Destillation einer Mischung von ameisen-  
saurer Natron, Amylalkohol und Schwefelsäure.

## A c e t y l.



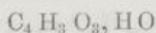
Von diesem Radicale sind mehrere Verbindungen bekannt. Die wichtigeren sind folgende:

## Acetyl und Sauerstoff.

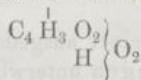
## Acetylsäure.

Syn. Essigsäure, *Acidum aceticum*.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Die reine Essigsäure ist eine farblose Flüssigkeit unter  $+17^\circ C$ . krystallisirend, und deshalb auch Eisessig, *Acidum aceticum glaciale* genannt, von 1,063 specif. Gewicht bei  $18^\circ$  und bei  $119^\circ C$ . siedend. Ihr Dampf riecht stechend, mit Luft gemengt angenehm sauer (Geruch des Essigs) und ist brennbar. Ihr Geschmack ist stark und rein sauer. Auf die Haut gebracht, zieht sie Blasen. Sie röthet Lackmus stark, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, und mischt sich mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen. Beim Vermischen mit Wasser nimmt anfänglich das specifische Gewicht der Mischung zu, eine Säure mit 2 Aeq. Wasser gemischt zeigt das specif. Gewicht 1,079; beim weiteren Verdünnen mit Wasser aber nimmt die Dichtigkeit der Flüssigkeit wieder ab.

Essig-  
säure.  
Eigen-  
schaften.  
Eisessig.

Gemische von Essigsäure und Wasser führen den Namen verdünnte Essigsäure: *Acidum aceticum dilutum*; der Essig: *Acetum* ist verdünnte Essigsäure mit gewissen Beimengungen.

Verdünnte  
Essig-  
säure.

Die Essigsäure löst einige Metalle und Metalloxyde auf, sie löst Camphor, gewisse Harze, Albuminate, beim Kochen auch Phosphor.

Ihre wässerige Lösung zersetzt sich bei Gegenwart von organischen Körpern unter Schimmelbildung.

Mit Chlor gibt die Essigsäure mehrere wichtige Substitutionsproducte.

## E s s i g.

Der Essig ist im Wesentlichen eine mit Wasser sehr verdünnte Essigsäure, der aber noch andere von den Materialien zur Essigbereitung stammende Stoffe beigemischt sind. Die Menge der Essigsäure im Essig beträgt durchschnittlich 2 — 3 Proc. Der sogenannte Doppelessig

Essig.

und der Essigsprit sind reicher an Essigsäure, und können bis zu 10 Proc. davon enthalten. Die gewöhnlichen Essigsorten sind der Weinessig, Bieressig, Obstessig und Branntweinessig.

Arten derselben.

Der Wein-, Bier- und Obstessig enthält neben Essigsäure gewöhnlich noch geringe Mengen von Zucker, Gummi, Albuminaten, Farbstoffen, Pflanzensäuren, verschiedenen Salzen und wahrscheinlich auch Essigäther. Dem Geschmack nach steht im Werthe der Weinessig obenan, und zwar theils wegen seines Gehaltes an sogenanntem Weinbouquet, theils weil er ausserdem noch Weinstein und freie Weinsäure enthält.

Holzeßig.

Die Materialien zur Essigbereitung sind stets weingeistige Flüssigkeiten, deren Alkohol durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft in Essigsäure übergeht; doch wird auch durch trockene Destillation des Holzes ein Essig: der Holzeßig, gewonnen.

Die Bereitung des Essigs wird übrigens weiter unten näher besprochen werden.

Verfälschungen des Essigs.

Wegen seiner ausgedehnten Anwendungen ist der Essig vielfachen Verfälschungen unterworfen. Die gewöhnlichsten sind die mit Mineralsäuren: Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, mit Weinsäure und mit scharfen Pflanzenstoffen. Die Verfälschung mit Mineralsäuren ist auf analytischem Wege ohne Schwierigkeit auszumitteln, ebenso auch die mit Weinsäure. Verfälschungen mit scharfen Pflanzenstoffen (Pfeffer, Senf, Bertramswurzel etc. etc.) erkennt man daran, dass der mit kohlen-saurem Natron genau neutralisirte Essig, wenn er rein ist, einen mildsalzigen, wenn er dagegen scharfe Pflanzenstoffe enthält, einen brennend aromatischen Geschmack zeigt. Von nichtflüchtigen Verunreinigungen kann man den Essig durch Destillation befreien: *Acetum destillatum*. Es gibt verschiedene Methoden, den Werth und die Stärke des Essigs zu prüfen.

Essigmutter.

Die sogenannte Essigmutter, welche sich im Essig bildet, ist eine Schimmelpflanze (*Mycoderma aceti*); mit ihrer Bildung nimmt, entgegen einem vielverbreiteten Vorurtheil, der Gehalt des Essigs an Essigsäure ab.

Die sogenannten Essigaale sind Infusorien.

In der Pharmacie und Medicin wendet man den Essig zu verschiedenen Arzneicompositionen an. So zur Bereitung des Gewürzeßigs: *Acetum aromaticum*, des Camphoreßigs: *Acetum camphoratum*, des Meerzwiebeleßigs: *Acetum scilliticum* u. a. m.

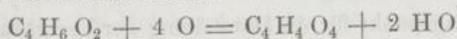
Nach den Vorschriften der Pharmakopöen über die Stärke des Weinessigs: *Acetum vini*, soll eine Unze desselben eine halbe Drachme reines kohlen-saures Kali vollständig neutralisiren.

Vorkommen der Essigsäure.

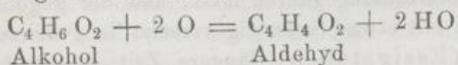
An Basen gebunden sonach in der Form von essigsäuren Salzen kommt die Essigsäure in mehreren Pflanzensäften, namentlich im Saft vieler Bäume vor. Im Thierreiche finden sich essigsäure Salze und vielleicht auch freie Essigsäure im Schweiss, in der durch Extraction der Muskeln mit Wasser erhaltenen

Flüssigkeit, in mehreren parenchymatösen Drüsensäften, pathologisch im leukämischen Blute und im Magensaft.

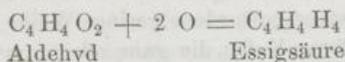
Bildung und Darstellung. Die Essigsäure bildet sich auf sehr mannigfaltige Weise, vor Allem durch Oxydation des Aethylalkohols, dessen eigenthümliche Säure sie ist:



Für sich und im concentrirten Zustande verändert sich der Alkohol an der Luft nicht, wird er aber im verdünnten Zustande und bei Gegenwart stickstoffhaltiger oder anderer Materien der Luft dargeboten, so verwandelt er sich zunächst durch Oxydation von 2 H zu Wasser in Aldehyd, und dieses geht durch Aufnahme von 2 O in Essigsäure über.



Alkohol                      Aldehyd



Aldehyd                      Essigsäure

Die Essigbildung aus Alkohol ist demnach keine Gärung, wie man früher glaubte, und sie daher auch Essiggärung nannte, sondern eine Oxydation, eine Art Verwesung. In Folge dieser Oxydation wird der Weingeist nicht unmittelbar in Essigsäure verwandelt, sondern zunächst geht er, indem er Wasserstoff verliert, in Aldehyd über, und dieses wird erst zu Essigsäure oxydirt. Es versteht sich übrigens wohl ohne weitere Erörterung, dass in der Wirklichkeit diese beiden Phasen des Processes unmerklich in einander übergehen.

Die Essigbildung geht am besten bei Gegenwart von die Sauerstoffaufnahme vermittelnden Körpern, und einer Temperatur von 25° bis 35° C. vor sich.

Die sogenannten Essigfermente oder Essigbildner sind entweder sauerstoffverdichtende Stoffe, oder solche, welche mechanisch dadurch wirken, dass sie eine sehr feine Vertheilung des Weingeistes, und dadurch eine bedeutende Flächenvermehrung veranlassen, sonach die Angriffspunkte für den Sauerstoff vervielfältigen, oder endlich sind es solche Substanzen, die nach Art des Stickoxyds bei der Schwefelsäurebildung, d. h. als Sauerstoff übertragend wirken.

Die bei der Essigbildung in dieser Beziehung in Betracht kommenden Stoffe sind namentlich: Platinmohr, Hobelspähne, Albumin, Kleber, Malzextract, Bierhefe, Honig, Weintrestern.

Der Platinmohr verwandelt auch concentrirten Weingeist, wenn er mit ihm oder seinen Dämpfen in Berührung kommt, sehr rasch in Essigsäure. Mittelst des in Fig. 4 abgebildeten Apparates und auf dieselbe Weise, wie dort bei der Ameisensäure angegeben ist, kann man die beinahe momentane Bildung der Essigsäure aus Alkohol mittelst Platinmohr veranschaulichen.

Die Essigsäure bildet sich übrigens, abgesehen von ihrer Entstehung aus Alkohol, auf sehr mannigfaltige Weise. So namentlich bei der tro-

Die Essigsäure ist ein Oxydationsproduct des Aethylalkohols.

Die Essigbildung ist keine Gärung, sondern eine Oxydation.

Die sogenannten Essigfermente.

cken Destillation der meisten nichtflüchtigen organischen Stoffe, unter Anderen des Holzes (Holzessig), bei der Fäulniss vieler organischer Stoffe, bei der Behandlung von Albuminaten mit energischen Oxydationsmitteln, beim Schmelzen gewisser stickstoffreier organischer Substanzen, wie Stärke, Zucker, Weinsäure mit Kalihydrat u. s. w.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung der Essigsäure ist der Essig.

Den Essig nun gewinnt man auf verschiedene Weise, je nach dem Material, aus welchem er dargestellt werden soll, und je nach dem dabei in Anwendung kommenden Princip.

Essigfabrikation.

Nach dem älteren Verfahren gewinnt man den Bieressig, indem man einen Malzauszug gähren lässt, und die gegohrene Maische in offenen Gefässen mit etwas Sauerteig versetzt in geheizten und gut ventilirten Stuben (Essigstuben) längere Zeit stehen lässt, — 2. den Weinessig, indem man sauer gewordene geringe Weine mit etwas Essig ansäuert, und hierauf in offenen Kufen, die ganz oder zum Theil mit Weinstretern angefüllt sind, längere Zeit der Einwirkung der Luft darbietet.

Schnellessigfabrikation.

Nach dem neueren Verfahren der Schnellessigfabrikation wird das Essiggut, die in Essig zu verwandelnde Flüssigkeit, — gewöhnlich wird bei der Schnellessigfabrikation Branntwein angewendet, — tropfenweise durch Fässer sickern gelassen, welche mit Hobelspähnen gefüllt sind. Derartige Fässer werden Essigbildner genannt, und haben die in Fig. 5 versinnlichte Einrichtung. Bei *a* haben diese Fässer *A* einen

Fig. 5.



Siebboden, ebenso bei *a*. Der Raum zwischen diesen beiden Boden ist mit Hobelspähnen angefüllt, die vorher gut mit Essig getränkt werden. Bei *a* und bei *b* sind rund um das Fass Löcher angebracht, wodurch bei der im Innern des Fasses, in Folge der chemischen Action stattfindenden Temperaturerhöhung, ein fortwährender Luftwechsel im Fasse selbst vermittelt wird. Bei der Anwendung dieses Apparates lässt man das Essiggut durch den oberen Siebboden *cde*, in Tropfen zertheilt, auf die Hobelspähne fließen.

das nun die letzteren allmählich durchsickert, auf seinem Wege mit unendlich vervielfältigter Oberfläche der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt ist, wobei überdies die verwesenden Hobelspähne Sauerstoff übertragend zu wirken scheinen, und endlich bis auf den eigentlichen Boden des Fasses gelangt, wo es nun schon theilweise in Essig verwandelt ist. Der sich unten ansammelnde Essig fließt durch das heberförmige Rohr *f* in ein vorgestelltes Gefäss *B*. Gewöhnlich muss man den Essig zweibis dreimal durch den Essigbildner laufen lassen, bis er fertig ist.

Man sieht leicht, dass die Schnelllessigfabrikation nichts weiter ist, wie eine ingeniöse Anwendung einer richtigen Theorie auf die Praxis.

Auch mittelst Platinschwamm oder Platinmohr hat man hie und da angefangen, Schnelllessig zu erzeugen.

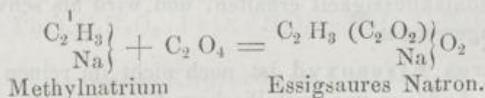
Auch der Holzessig wird fabrikmässig gewonnen, und zwar durch trockene Destillation des Holzes an und für sich, oder als Nebenproduct bei der Holzgasbereitung in den Gasfabriken. Der durch trockene Destillation des Holzes gewonnene Essig verlangt aber, um verwendbar zu sein, ein höchst umständliches Reinigungsverfahren, dessen Beschreibung in das Gebiet der chemischen Technologie gehört.

Holzessigfabrikation.

Reine Essigsäure stellt man dar durch Destillation von vollkommen trockenen essigsauren Salzen mit concentrirter Schwefelsäure, oder saurem schwefelsaurem Kali. Der Ausgangspunkt für die meisten essigsauren Salze aber ist der Bleizucker (s. unten), welchen man durch Auflösen von Bleiglätte in destillirtem Essig erhält, und insofern muss man den Essig seinerseits als den Ausgangspunkt für die Darstellung der reinen Essigsäure betrachten.

Darstellung des Essigsäurehydrats.

Auch auf synthetischem Wege wurde die Essigsäure dargestellt, nämlich durch Einwirkung von Kohlensäure auf Methyl. Man erhitzt nämlich Natriummethyl mit Kohlensäure, wobei essigsaures Natron gebildet wird.

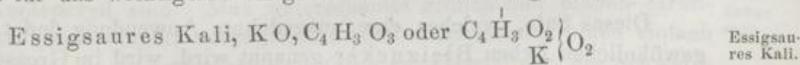


Essigsäure Salze.

Die essigsauren Salze, deren allgemeine Formel, wenn wir mit M Essigsäure Salze.

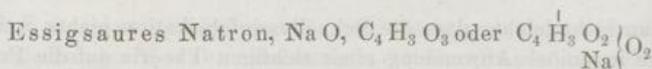
ein beliebiges Metall bezeichnen, typisch  $\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{M} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{M} \end{array}} \right\} \text{O}_2$  geschrieben wird, sind krystallisirbar, und meist in Wasser und Weingeist löslich. Die Verbindungen mit Alkalien und mit alkalischen Erden werden beim Glühen unter Bildung von Aceton (s. d.) zersetzt, mit Kalihydrat geglüht zerfallen sie in Methylwasserstoff (Sumpfgas) und kohlensaures Kali. Aus den essigsauren Salzen wird durch stärkere Säuren die Essigsäure ausgetrieben, mit Weingeist und Schwefelsäure erwärmt, geben sie Essigäther, erkennbar am lieblichen Geruch, mit arseniger Säure erhitzt Kakodyloxyd.

Die für uns wichtigeren essigsauren Salze sind folgende:



Zerfliessliches, in Wasser äusserst leicht lösliches, und ebenso auch in Alkohol lösliches Salz, in weissen Blättchen krystallisirend. Das *Kali aceticum liquidum*, (*Liquor Terrae foliatae Tartari*) der Pharmakopöen erhält man durch Sättigung einer Auflösung von reinem kohlensauren Kali mit Essigsäure.

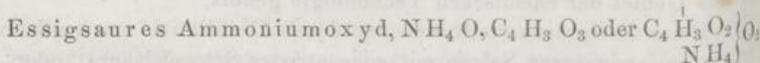
Liquor Terrae foliatae Tartari.

Essig-  
saurer  
Natron.

Farblose, durchsichtige, an trockener Luft verwitternde, kühlend-salzig schmeckende, in Wasser und Weingeist lösliche, prismatische Krystalle. Krystallisirt enthält es 6 Aeq. Krystallwasser.

Terra fo-  
liata  
Tartari  
crystalli-  
sata.

Findet in der Medicin unter dem Namen *Natronum aceticum*, oder *Terra foliata Tartari crystallisata* Anwendung. Man erhält es durch Sättigen von kohlensaurem Natron, mit Essigsäure, und Abdampfen zur Krystallisation. In ähnlicher Weise das Kalisalz.

Essig-  
saurer  
Ammo-  
niumoxyd.

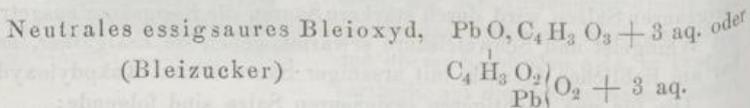
stellt eine weisse krystallinische, leicht lösliche Masse dar, von unangenehm salzigem Geschmack. Seine Lösung verliert beim Abdampfen Ammoniak, und ein Theil des Salzes verflüchtigt sich unzersetzt mit dem Wasserdämpfen. Wird erhalten durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in Eisessig. Seine wässrige Lösung verwandelt sich nach längerer Zeit in eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak.

Spiritus  
Mindereri.

Der *Liquor Ammonii acetici* oder *Spiritus Mindereri* der Pharmacie ist ebenfalls eine Lösung dieses Salzes, durch Neutralisation von Essigsäure mit Ammoniakflüssigkeit erhalten, und wird als schweisstreibendes Arzneimittel angewendet.

Essig-  
saurer  
Eisen-  
oxyd.

Essigsaurer Eisenoxyd ist noch nicht im reinen Zustande dargestellt. Beim Auflösen von metallischem Eisen in concentrirter Essigsäure entsteht essigsaurer Eisenoxydul, welches durch Sauerstoffaufnahme an der Luft rasch in Oxydsalz übergeht. Auch durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in Essigsäure erhält man eine Lösung des essigsauren Eisenoxyds von dunkelrother Farbe, die beim Kochen alles Eisenoxyd fallen lässt. Das *Ferrum aceticum liquidum* der Pharmakopöen ist eine solche Lösung; eine Mischung von 9 Thln. einer Auflösung von Eisenoxyd in concentrirtem Essig, 2 Thln. Alkohol, und 1 Thl. Essigäther dagegen ist die *Tinctura Ferri acetici aetherea* oder *Klaprothi*, ein ebenfalls als Arzneimittel angewendetes Präparat.

Tinctura  
Ferri ace-  
tici aeth-  
erea.Neutrales  
essig-  
saurer  
Bleioxyd.

Dieses Salz, welches eine ausgedehnte Anwendung findet, und im gewöhnlichen Leben Bleizucker genannt wird, wird im Grossen fabrikmässig durch Auflösen von Bleiglätte in destillirtem Essig und Abdampfen zur Krystallisation dargestellt. Es bildet grosse wasserhelle, an der Luft aber bald verwitternde, vierseitige Prismen, hat einen anfangs süssen, später widrig metallischen Geschmack, ist in Wasser und Weingeist löslich, und verliert beim Erhitzen über 100° C. sein Krystallwasser.

Bei stärkerer Hitze liefert es Aceton, und es bleibt ein basisches Salz zurück. Es ist sehr giftig, und wurde früher Weinen zugesetzt, um sie zu süßen, daher die nachtheiligen Wirkungen des Genusses solcher Weine. In der Medicin findet es unter der Bezeichnung *Saccharum Saturni depuratum* als Arzneimittel Anwendung. Ausserdem dient es zur Bereitung gewisser Farben, und zu anderen technischen Zwecken mehr.

*Saccharum Saturni depuratum.*

Zweifach basisch-essigsäures Bleioxyd,  $PbO, C_4H_3O_3 \cdot 2PbO$ , auch Drittel-essigsäures Bleioxyd genannt, entsteht beim Kochen einer Bleizuckerlösung mit Bleioxyd; beim Vermischen der Lösung mit Weingeist scheiden sich feine durchsichtige Nadeln des Salzes aus. Die stark alkalische wässrige Lösung dieses Salzes führt den Namen Bleiessig, und wird zur Darstellung von kohlen-säurem Bleioxyd, und in der Medicin als äusseres Heilmittel angewendet. Die verschiedenen Pharmacopöen enthalten verschiedene Vorschriften zur Bereitung des Bleiessigs (*Plumbum subaceticum liquidum, Acetum Plumbi*). Eine verdünnte Auflösung von Bleiessig mit etwas Weingeist versetzt, führt den Namen *Aqua Goulardi*, Goulard'sches Wundwasser, und findet als äusserliches Heilmittel Anwendung. Die milchige Trübung, welche dasselbe zeigt, rührt von einer partiellen Zersetzung des Salzes her.

Basisch-essigsäures Bleioxyd.

*Aqua Goulardi.*

Es gibt noch andere basisch-essigsäure Salze des Bleioxyds, so die Verbindungen  $PbO, C_4H_3O_3 \cdot PbO, 2HO$ , —  $PbO; C_4H_3O_3 \cdot 5PbO, 3HO$ .

Neutrales essigsäures Kupferoxyd,  $CuO, C_4H_3O_3 + aq. C_4H_3O_2 \left. \begin{matrix} \\ \\ \end{matrix} \right\} O_2$

Dieses Salz bildet sehr schöne glänzende, dunkelgrüne, rhombische Säulen, die in Wasser mit blaugrüner Farbe löslich sind. Man erhält dieses Salz, welches in der Praxis sonderbarer Weise den Namen destillirter Grünspan führt (auch wohl *Aerugo crystallisata*) durch Auflösen von Kupferoxyd oder basisch-essigsäurem Kupferoxyd in Essigsäure und Abdampfen zur Krystallisation. Es wird als Malerfarbe und zur Darstellung des Schweinfurtergrüns benutzt.

Neutrales essigsäures Kupferoxyd.

#### Basisch-essigsäures Kupferoxyd

enthält der Grünspan des Handels, dessen Hauptbestandtheile die Salze  $2(CuO, C_4H_3O_3) \cdot CuO, HO + 5aq.$ : halbbasisch essigsäures Kupferoxyd, und  $CuO, C_4H_3O_3 \cdot CuO, HO + 5aq.$ : einfach basisch-essigsäures Kupferoxyd sind. Man unterscheidet grünen und blauen Grünspan; der grüne enthält vorzugsweise halbbasisches, der blaue einfach basisches Salz. Beide finden als Malerfarbe zur Darstellung des Schweinfurtergrüns und anderer Kupferfarben Anwendung, und sind sehr giftig. Auch in der Färberei und zum Zeugdruck finden sie Anwendung.

Basisch-essigsäures Kupferoxyd. Grünspan.

Der Grünspan wird im Grossen bereitet, indem Kupferplatten unter Luftzutritt mit Essigsäure oder sauren Weintrestern in Berührung gebracht werden. Das Kupfer oxydirt sich, und das Oxyd verbindet sich

214 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.

mit der Essigsäure zu Grünspan, der die Platten allmählich in Gestalt einer dicken Kruste überzieht, die man von Zeit zu Zeit abklopft.

Es ist übrigens hervorzuheben, dass man unter Grünspan auch wohl den Kupferrost, d. h. basisch-kohlensaures Kupferoxyd versteht (vergl. Bd. I. S. 489).

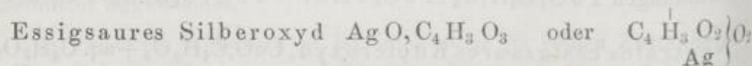
Das essigsaure Kupferoxyd hat Neigung, Doppelsalze zu bilden; ein praktisch wichtiges Doppelsalz ist

Arsenig  
essig-  
saurer  
Kupfer-  
oxyd.  
Schwein-  
furter  
Grün.

Ist sehr  
giftig, und  
wirkt auch  
als Wand-  
und Ta-  
petenan-  
strich  
nachthei-  
lig auf  
die Ge-  
sundheit.

Arsenig-essigsaures Kupferoxyd:  $3(\text{CuO}, \text{AsO}_3) \cdot \text{CuO}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$  die unter dem Namen Schweinfurter-Grün bekannte schön hellgrüne Malerfarbe. Man erhält selbe, indem man in eine kochende wässrige Lösung von arseniger Säure einen dünnflüssigen Brei von Grünspan und Wasser schüttet, einige Zeit kocht, und etwas Essig zufügt. Die Farbe ist höchst giftig und hat schon häufig zu Vergiftungen gedient. Auch als Anstrich auf Wänden, Tapeten, Fensterrouleaux u. s. w. wirkt sie leicht nachtheilig auf die Gesundheit, und muss deshalb vermieden werden. Das Nachtheilige ist hier wahrscheinlich der sich stets ablösende feine Staub, vielleicht aber auch die Bildung einer flüchtigen Verbindung bei Gegenwart von Feuchtigkeit.

Das Schweinfurter-Grün wird fabrikmässig dargestellt, und enthält so, wie es in den Handel kommt, gewöhnlich noch freie arsenige Säure, ausserdem etwas Gyps, Schwerspath oder Kreide beigemischt.



weisse glänzende Nadeln, in kochendem Wasser löslich. Man erhält das essigsaure Silberoxyd durch Vermischen der Lösungen von essigsaurem Natron und salpetersaurem Silberoxyd.

### Ester des Acetyls.

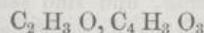
#### Zusammengesetzte Aether der Essigsäure.

Sie sind essigsaure Salze, in welchen die Metalle durch Alkoholradicale substituirt sind, oder was dasselbe ist, Essigsäure, in der der typische Wasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzt ist.

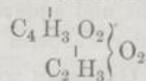
Die interessanteren sind nachstehende:

Essigsaures Methyl. Essigsäure-Methyläther. Essigsaures Methoxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



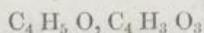
Essig-  
saurer  
Methyl.

Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit von 0,919 specif. Gewicht und 58°C. Siedepunkt. Löst sich in Wasser, Alkohol, Aether und Holzgeist.

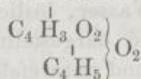
Kommt im rohen Holzgeist vor, und ist wahrscheinlich im *Aether lignosus* der Droguisten enthalten. Das essigsaure Methyl wird durch Destillation eines Gemenges von Methylalkohol, Essigsäurehydrat und Schwefelsäure, oder von Methylalkohol mit essigsaurem Kali und Schwefelsäure erhalten.

Essigsaures Aethyl. Essigsäure-Aethyläther. Essigsaures Aethyloxyd. Essigäther. *Aether aceticus*.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,89 specif. Gewicht und  $74^{\circ}C$ . Siedepunkt. Besitzt einen sehr lieblichen erfrischenden Geruch, und schmeckt brennend. Der Essigäther ist brennbar, wenn rein, vollkommen neutral, und mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether. Wenn er wasser- oder weingeisthaltig ist, wird er allmählich sauer. Er findet in der Medicin Anwendung.

Essigsaures Aethyl (Essigäther).

Man erhält den Essigäther, indem man 10 Thle. krystallisirtes essigsaures Natron mit einem Gemisch von 15 Thln. Schwefelsäurehydrat und 6 Thln. Weingeist von 80 Proc. der Destillation unterwirft, und das Destillat durch Schütteln mit Kalkmilch von mit übergegangener freier Säure und durch wiederholte Rectification über Chlorcalcium im Wasserbade von Wasser befreit. Auch durch Destillation von essigsaurem Bleioxyd, Weingeist und Schwefelsäure wird er erhalten.

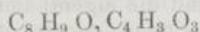
Darstellung.

Der *Spiritus acético-aethereus* oder *Liquor anodynus vegetabilis* der Pharmakopöen ist ein Gemisch von 1 Thl. Essigäther und 3 Thln. *Spiritus vini rectificatissimus*.

*Spiritus acético-aethereus*.

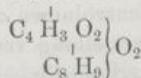
Essigsaures Butyl. Essigsäure-Butyläther. Essigsaures Butyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



oder

Nach der Typentheorie:



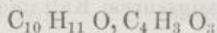
Farblose, sehr angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit von 0,884 specif. Gewicht und  $114^{\circ}C$ . Siedepunkt. Durch Kochen mit Kali wird er in essigsaures Kali und Butylalkohol zerlegt.

Essigsaures Butyl.

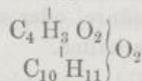
Man erhält diesen Ester durch Destillation einer Mischung von butylschwefelsaurem Kali und essigsaurem Kali, oder durch Einwirkung von essigsaurem Silberoxyd auf Butyljodür.

## Essigsäures Amyl. Essigsäure-Amyläther. Essigsäures Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Essig-  
säures  
Amyl.

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,857 specif. Gewicht und 133° C. Siedepunkt. Besitzt einen starken ätherischen Geruch nach Birnen, der besonders beim Verdünnen mit Alkohol hervortritt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Wird dargestellt durch Destillation von essigsäurem Kali, Amylalkohol und Schwefelsäure.

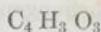
Eine alko-  
holische  
Lösung  
desselben  
kommt  
unter dem  
Namen  
Birnöel  
in den  
Handel,  
und wird  
in der  
Parfüme-  
rie ange-  
wendet.

Die alkoholische Auflösung des Essigsäure-Amyläthers, welche das angenehme Aroma der Jargonelle-Birne zeigt, findet in der Parfümerie und zur Aromatisirung von Gerstenzucker (*pear-drops*), namentlich in England, unter dem Namen Birnöel oder *pear-oil*, ausgedehnte Anwendung.

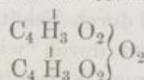
## Essigsäureanhydrid.

Wasserfreie Essigsäure.

Nach der Radicaltheorie:



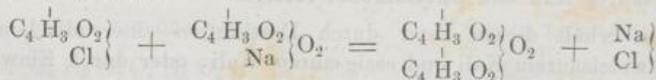
Nach der Typentheorie:

Essig-  
säure-  
anhydrid.

Wasserhelle Flüssigkeit von 1,073 specif. Gewicht und 137,5° C. Siedepunkt. Riecht ähnlich wie die Essigsäure, mischt sich nicht mit Wasser, wird dadurch aber allmählich in Essigsäurehydrat verwandelt. Verbindet sich nicht mit Basen, ist demnach ebenso wenig, wie die organischen Anhydride, eine Säure. Mit Ammoniak bildet es Acetamid. Mit essigsäurem Kali vereinigt es sich zu einer eigenthümlichen krystallisirten Verbindung.

Seine Dampfdichte beträgt 3,47, nach der Formel wäre demnach sein Aequivalentvolumen = 2 Volumina. Dieses und die eigenthümliche Art seiner Darstellung veranlasste die Anhänger der Typentheorie diese Formel zu verdoppeln.

Man erhält das Essigsäureanhydrid nämlich durch Einwirkung von Chloracetyl auf essigsäures Natron. Die dabei stattfindende Umsetzung versinnlicht nachstehendes Schema:



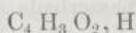
Auch durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf essigsäures Natron, oder durch Destillation von Chlorbenzoyl mit essigsäurem Natron erhält man Essigsäureanhydrid.

## Acetyl und Wasserstoff.

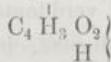
## Acetylwasserstoff. Aldehyd.

Syn. Acetylaldehyd, Weingeistaldehyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Der Aldehyd oder systematisch Acetylwasserstoff ist der Hauptrepräsentant einer Classe von Verbindungen, deren allgemeine Charaktere und Merkmale bereits S. 82 auseinandergesetzt wurden. Sie stehen zu den Alkoholen und den Säuren, die wir in diesem Abschnitte abhandeln, in nächster Beziehung, indem sie durch Oxydationsmittel aus den Alkoholen durch Verlust von 2 H der letzteren entstehen, und durch Aufnahme von 2 O sehr leicht in die entsprechenden Säuren übergehen.

Der Acetylwasserstoff oder Aldehyd ist eine dünne wasserhelle Flüssigkeit von erstickendem, Glottiskrampf verursachenden Geruch. Er siedet bei 21,8° C., hat ein specif. Gew. von 0,801, mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, und verflüchtigt sich sehr rasch. Aus der Luft zieht er begierig Sauerstoff an und verwandelt sich dadurch in Essigsäure.  $C_4H_4O_2 + 2O = C_4H_4O_4$ . Er ist brennbar und ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Erwärmt man seine wässrige Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd und etwas Ammoniak, so überzieht sich die Wand des Gefässes mit einem glänzenden Silberspiegel, indem der Aldehyd dem Silberoxyd den Sauerstoff entzieht. Diese Reaction theilt der Acetylwasserstoff mit den meisten übrigen Aldehyden.

Kalihydrat verwandelt den Aldehyd in einen braunen harzartigen Körper: das sogenannte Aldehydharz.

Bei Luftabschluss aufbewahrt, verwandelt er sich in mehrere isomere Modificationen (Paraldehyd, Metaldehyd, Elaldehyd).

Chlor, Brom, Schwefelwasserstoff zersetzen den Aldehyd, Salpetersäure verwandelt ihn in Essigsäure.

Mit Ammoniak und mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet er sich zu sehr interessanten krystallisirbaren Verbindungen, die sogleich näher besprochen werden sollen.

Der Aldehyd bildet sich aus Alkohol in oben erörterter Weise durch einfache Oxydation, er wird aber ausserdem durch Behandlung vieler anderer organischer Stoffe mit Oxydationsmitteln erzeugt, so aus Zucker, Milchsäure und Albuminaten. Auch durch blosses Erhitzen liefern mehrere organische Stoffe Aldehyd. Alkohol und Aether durch glühende Röhren geleitet geben Aldehyd, ebenso Milchsäure und milchsäure Salze beim Erhitzen, endlich erhält man ihn auch durch trockene Destillation eines Gemenges von essigsaurem und ameisensaurem Kalk.

Darstellung.

Eine zweckmässige Methode seiner Darstellung ist folgende: Ein Gemisch von 2 Thln. Weingeist, 2 Thln. Wasser, 3 Thln. Schwefelsäure und 3 Thln. Braunstein wird bei guter Abkühlung der Destillation unterworfen, das Destillat zweimal über Chlorcalcium rectificirt, hierauf mit dem gleichen Volumen Aether vermischt, und trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet. Es bildet sich Aldehydammoniak:  $C_4H_4O_2, NH_3$ , welches sich in Krystallen abscheidet. Wird diese Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Wasserbade destillirt, so geht Aldehyd über, der durch nochmalige Rectification über Chlorealcium entwässert wird.

Verbindungen und wichtigere Umsetzungsproducte des Aldehyds.

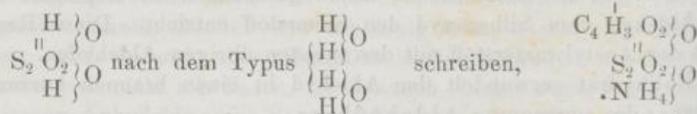
Aldehyd-Ammoniak.

Aldehyd-Ammoniak:  $C_4H_4O_2, NH_3$ .

Farblose, glänzende, durchsichtige, rhomboëdrische Krystalle von specifischem, empyreumatischem Geruch, zwischen  $70^\circ$  bis  $80^\circ C.$  schmelzend und bei  $100^\circ C.$  destillirend. Das Aldehydammoniak löst sich leicht in Wasser zu einer alkalisch reagirenden Lösung, weniger leicht in Alkohol, kaum in Aether. An der Luft bräunen sich die Krystalle und zersetzen sich. Ihre Lösung zersetzt in der Wärme salpetersaures Silberoxyd unter Reduction des Silbers. Säuren machen daraus Aldehyd frei.

Schweflig-saures Aldehyd-ammoniak.

Leitet man in die alkoholische Lösung schweflige Säure, so bildet sich saures schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak:  $C_4H_4O_2, NH_3, 2SO_2$ , dessen Formel, wenn wir die Formel der schwefligen Säure typisch



geschrieben werden könnte. Das schwefligsaure Aldehydammoniak bildet kleine in Wasser leicht lösliche Nadeln, und entwickelt mit stärkeren Säuren schweflige Säure, mit Kalk erhitzt Bimethylanin. Das schwefligsaure Aldehydammoniak ist isomer mit Taurin.

Das Aldehyd-Ammoniak liefert bei der Einwirkung verschiedener Agentien mehrere interessante Producte.

Behandelt man das Aldehyd-Ammoniak mit Schwefelwasserstoff, so erhält man das

Thialdin

Thialdin:  $C_{12}H_{13}NS_4$ .

Die Einwirkung lässt sich in folgender Formelgleichung ausdrücken:

$$3(C_4H_4O_2, NH_3) + 6HS = C_{12}H_{13}NS_4 + 2NH_4S + 6HO.$$

Das Thialdin: farblose, glänzende, bei  $43^\circ C.$  schmelzende Krystalle von unangenehmem Geruch, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether

leicht löslich; es ist eine organische Base, und verbindet sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen. Mit salpetersaurem Silberoxyd erwärmt, zerfällt es in Aldehyd und Ammoniak unter Abscheidung von Schwefelsilber.

Durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf Aldehyd-Ammoniak erhält man ein dem Thialdin in allen Beziehungen analoges Selenaldin; — durch Behandlung des Aldehyd-Ammoniaks endlich mit Kohlenstoff bildet das Carbothialdin:  $C_{10}H_{10}N_2S_4$ , ebenfalls eine krystallisirte Verbindung von schwach basischem Charakter.

Carbo-thialdin.

Lässt man endlich Cyanwasserstoff auf Aldehyd-Ammoniak bei Gegenwart von Salzsäure einwirken, so erhält man je nach dem Modus der Einwirkung zwei Körper, nämlich entweder Alanin, von dem weiter unten die Rede sein wird, oder Hydrocyanaldin:  $C_{18}H_{12}N_4$ , farblose, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln, die beim Erhitzen mit Säuren Blausäure, mit Alkalien Ammoniak entwickeln.

## Acetyl- und Alkoholradicale.

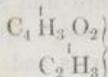
## Aceton.

Syn. Acetyl-Methylür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Das Aceton ist der Repräsentant der sogenannten Ketone, eine Gruppe organischer Verbindungen, deren allgemeiner Charakter bereits S. 82 erörtert wurde.

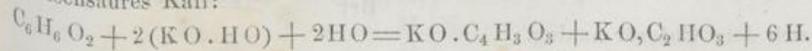
Aceton.

Wie obige Formel zeigt, kann es als Aldehyd betrachtet werden, in welchem der typische Wasserstoff durch Methyl vertreten ist.

Das Aceton ist ein dünnflüssiges, wasserklares Liquidum von erfrischend angenehmem Geruch, 0,814 specif. Gew. und 56° C. Siedepunkt. Es mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, und ist brennbar. An der Luft und durch Einwirkung von Alkalien verdichtet es sich zu einem Harze, mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigt es sich zu krystallisirbaren Verbindungen, und verhält sich überhaupt dem Aldehyd vielfach analog. Das Aceton ist endlich, ähnlich dem Weingeist, ein gutes Lösungsmittel für viele in Wasser unlösliche Stoffe, wie Harze, Farbstoffe u. a. m.

Eigenschaften.

Mit Kalikalk geglüht, verwandelt sich das Aceton in essigsaures und weinsäures Kali:

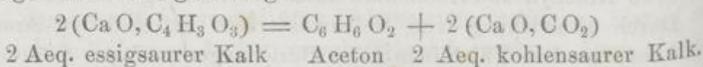


Man erhält das Aceton durch trockene Destillation der essigsauren Salze.

Das Aceton erhält man durch trockene Destillation der essigsauren Salze, namentlich des Kalk-, Bittererde-, Baryt- oder Bleisalzes, und

220 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

Rectification des durch Chlorcalcium entwässerten Destillates mit Berücksichtigung des Siedepunktes. Die Bildung des Acetons erfolgt hierbei nach folgender Formelgleichung:



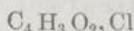
Das Aceton bildet sich ausserdem bei der trockenen Destillation des Zuckers, Holzes (es ist im rohen Holzgeist enthalten), der Weinsäure, Citronensäure und anderer stickstofffreier Stoffe mehr.

Von einigen Zersetzungsproducten des Acetons wird weiter unten die Rede sein.

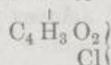
Acetyl und Salzbildner.

Acetylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

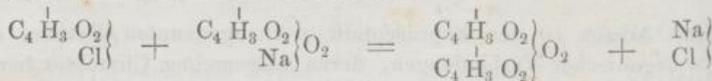


Chloracetyl.

Farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von 1,125 specif. Gew. und 55° C. Siedepunkt. Raucht schwach an der Luft, riecht erstickend, reizt zum Husten und Thränen, sinkt im Wasser unter, setzt sich aber damit bald in Essigsäure und Salzsäure um.

Dient zur Darstellung des Essigsäureanhydrids und des Acetamids.

Das Chloracetyl ist der Ausgangspunkt für die Darstellung des Essigsäureanhydrids und des Acetamids:



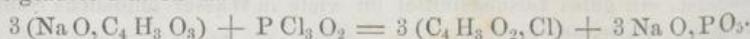
Ferner



Das Acetylchlorür entsteht bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Essigsäure:  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + \text{PCl}_5 = \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2, \text{Cl} + \text{PCl}_3\text{O}_2 + \text{HCl}$ .

Es wird daher bei diesem Prozesse ausser Chloracetyl noch Phosphoroxchlorid und Salzsäure gebildet.

Besser stellt man es durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf essigsäures Natron dar.



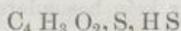
Bromacetyl.

Auch ein Acetylbromür  $\text{C}_4\overset{\text{H}}{\underset{\text{Br}}{\text{H}_3\text{O}_2}}$  ist dargestellt. Es verhält sich dem Chlorür analog.

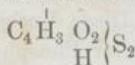
Acetyl und Schwefel.

Thiacetsäure.

Nach der Radicaltheorie:



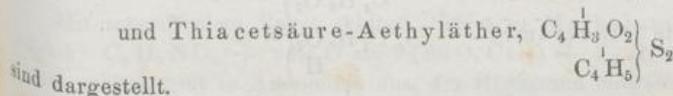
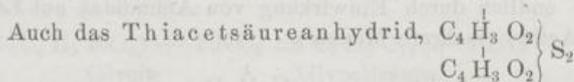
Nach der Typentheorie:



Farblose, bei etwa 93° C. siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem, gleichzeitig an Schwefelwasserstoff und Essigsäure erinnernden Geruch. Thiacet-  
säure.

Gibt mit Metallen Salze, von welchen das Bleisalz  $C_4 H_3 O_2 \left\{ \begin{array}{l} \\ Pb \end{array} \right\} S_2$  in Wasser und Alkohol löslich ist. Von Salpetersäure wird die Thiacetsäure unter Explosion zersetzt.

Man erhält die Thiacetsäure bei der Behandlung der concentrirten Essigsäure mit dreifach- oder fünffach Schwefel-Phosphor.



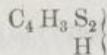
Sulfaldehyd.

Syn. Acetylmercaptan.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

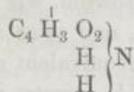


Diese noch wenig studirte Verbindung erhält man durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyd. Sie kann nach obiger Formel betrachtet werden als Aldehyd, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist. Sulf-  
aldehyd.

Sie stellt weisse, lauchartig riechende, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln dar, die sehr flüchtig sind, und bei 45° C. zu sublimiren anfangen. Mit salpetersaurem Silberoxyd geht das Sulfaldehyd eine Verbindung ein, die krystallisirbar ist.

Ammoniakderivate des Acetyls.

Acetamid:



Das Acetamid stellt farblose, lange Krystallnadeln dar, welche bei Acetamid.

222 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

79° C. schmelzen, und bei 221° C. sieden. In Wasser und Alkohol ist das Acetamid sehr leicht löslich, weniger in Aether. Beim Kochen mit Säuren und Alkalien verwandelt es sich sehr rasch in Essigsäure und Ammoniak.

Das Acetamid kann sich ebensowohl mit Basen als auch mit Säuren vereinigen. Diese Verbindungen haben aber kein besonderes Interesse. Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, geht das Acetamid in Cyanmethyl: Acetonitril, über. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorür bildet sich eine Verbindung von Cyanmethyl mit Phosphorchlorür:  $C_2 N, C_2 H_3 . P Cl_3$ .

Bildung desselben.

Man erhält das Acetamid durch Erhitzen von essigsaurem Ammoniak, wobei, was über 190° C. übergeht, schon fast reines Acetamid ist; — ferner durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in absoluten Eisessig unter guter Abkühlung und nachheriger Destillation, — durch Destillation eines Gemenges von gleichen Aequivalenten essigsauren Natrons und Salmiak; — endlich durch Einwirkung von Ammoniak auf Essigäther: essigsaures Aethyl (mehrere Monate).

Diacetamid.	Auch ein Diacetamid	$\left. \begin{array}{l} C_4 H_3 O_2 \\ C_4 H_3 O_2 \\ H \end{array} \right\} N$
Aethylacetamid.	ein Aethylacetamid	$\left. \begin{array}{l} C_4 H_3 O_2 \\ C_4 H_5 \\ H \end{array} \right\} N$
Aethyl-diacetamid.	und ein Aethyl-diacetamid	$\left. \begin{array}{l} C_4 H_3 O_2 \\ C_4 H_3 O_2 \\ C_4 H_5 \end{array} \right\} N$

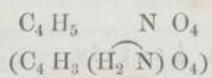
sind dargestellt;

ebenso ein Phenylacetamid, dessen bei den Phenylverbindungen Erwähnung geschehen wird.

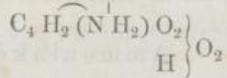
Acetylamidosäure.

Syn. Amidoessigsäure, Acetaminsäure, Glycocoll, Leimzucker, Glycin.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Acethylamidosäure (Glycin) ist eine Amidosäure nach Bildungsweise und Verhalten.

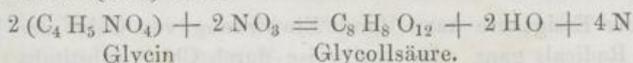
Der Leimzucker, auch wohl Glycocoll oder Glycin genannt, kann nach seiner Bildungsweise ebensowohl, wie auch nach seinem chemischen Verhalten als eine Amidosäure, und zwar als Essigsäure betrachtet werden, in der im Radicale ein Aequivalent nichttypischen Wasserstoffes durch die Atomgruppe Amid  $NH_2$  ersetzt ist.

Durch den Eintritt des Amids an die Stelle von nichttypischem

Wasserstoff wird der Charakter der Säure derart abgeschwächt, dass zwar die Haupteigenschaften einer Säure insofern noch vorhanden sind, als die Amidosäure sich mit Metalloxyden zu Salzen vereinigt, aber anderseits dieselbe sich gegen Säuren als Base verhält, sonach einen ähnlichen zwieschlächtigen Charakter zeigt, wie das Wasser, die Thonerde und andere auf der Gränzscheide zwischen Säure und Basis stehende anorganische Verbindungen.

Das Glycocoll oder Glycin bildet grosse farblose durchsichtige Krystalle des monoklinometrischen Systems, die luftbeständig sind, deutlich süß schmecken (daher der Name Leimzucker), bei 178° C. schmelzen, und sich in höherer Temperatur zersetzen. Das Glycin ist in Wasser und Weingeist löslich, unlöslich aber in Aether und absolutem Alkohol. Die wässrige Lösung zeigt keine Einwirkung auf Pflanzenpapiere und geht, mit Hefe versetzt, nicht in Gährung über.

Wird das Glycin mit salpetriger Säure behandelt, so geht es in Glycollsäure (s. d.) über:



Durch salpetrige Säure wird es in Glycollsäure übergeführt. Mit Baryt erhitzt liefert es Methylamin.

Mit wasserfreiem Baryt erhitzt, liefert es Methylamin und Ammoniak: C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>4</sub> + 2BaO = 2(BaO, CO<sub>2</sub>) + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N. Mit Kalihydrat erhitzt, gibt es Ammoniak aus, der Rückstand enthält Cyankalium und oxalsaures Kali. Durch Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure verwandelt es sich in Kohlensäure und Cyanwasserstoff. Das Glycin verbindet sich mit Metalloxyden, mit Säuren und mit Salzen.

Typisch aufgefasst haben seine Verbindungen mit Metalloxyden die Formel: C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>N)O<sub>2</sub> }<sub>M</sub> O<sub>2</sub>, worin M ein beliebiges Metall bedeutet.

Verbindungen mit Metalloxyden, Säuren und Salzen.

In den Verbindungen mit Salzen ist auf 1 Aeq. Glycin gewöhnlich 1 Aeq. des Salzes enthalten.

Die Verbindungen mit Metalloxyden: die Salze der Acetylamidosäure, sind leicht löslich und krystallisirbar. Das Kupfersalz krystallisirt in tiefblauen Nadeln. Auch das Silber- und Quecksilbersalz sind krystallisirbar.

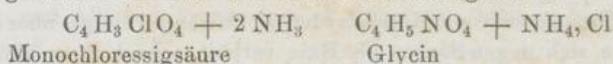
Von den Verbindungen des Glycins mit Säuren sind die salzsaure, salpetersaure, schwefelsaure und oxalsaure dargestellt. Sie sind ebenfalls leicht löslich und krystallisirbar. Dasselbe gilt von den Verbindungen des Glycins mit Salzen.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Das Glycin tritt bei mannigfachen Zersetzungs Vorgängen thierischer Materien als wesentliches Product auf, so bei der Zersetzung des Leims durch Mineralsäuren und Alkalien, des Badeschwamms (Spongins) mit Schwefelsäure, bei der Zersetzung der Hippursäure, der Glykocholsäure (ein wesentlicher Bestandtheil der Galle) und der Salicylursäure. Als solches ist es im thierischen Organismus noch nicht aufgefunden.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Künstliche Darstellung des Glycins.

Das Glycin lässt sich künstlich darstellen, und zwar durch Einwirkung von Ammoniak auf Monochloressigsäure:



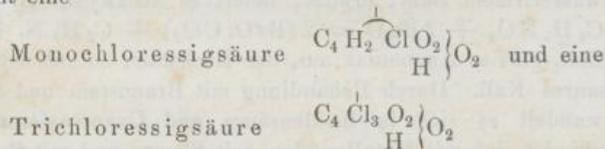
und ebenso durch Behandlung von Bromessigsäure mit Ammoniak.

Am einfachsten erhält man das Glycin durch Kochen der Hippursäure mit Salzsäure, wobei sich Benzoësäure ausscheidet, während salzsaures Glycin gelöst bleibt. Nach Abscheidung der Benzoësäure verdunstet man das Filtrat, und zerlegt das gereinigte salzsaure Glycin durch Ammoniak, unter Zusatz von absolutem Alkohol, wobei das reine Glycin als darin unlöslich herausfällt.

### Gechlorte und gebromte Derivate der Acetylverbindungen.

In der Essigsäure kann durch Einwirkung von Chlor der Wasserstoff des Radicals ganz oder theilweise durch Chlor substituirt werden. Man kennt eine

Mono-chlor- und Trichloressigsäure.



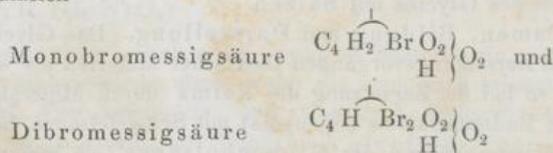
Erstere erhält man ebenso wie letztere durch Einwirkung von Chlorgas auf Essigsäure im Lichte, und beide sind krystallisirbar und krystallisiren in rhombischen Tafeln und Rhomboëdern, sind starke Säuren, wirken ätzend, sind sehr leicht löslich in Wasser und verbinden sich mit Basen zu leicht löslichen und krystallisirbaren Salzen.

Durch Kaliumamalgam kann den gechlorten Essigsäuren das Chlor wieder entzogen werden, wobei sie wieder in gewöhnliche Essigsäure übergehen, ebenso auch durch Zink.

Mit Ammoniak setzt sich die Monochloressigsäure in Acetylamidessigsäure und Ammoniak um, und es beruht auf diesem Verhalten eine Methode der künstlichen Darstellung des Glycins (s. oben).

Mono-brom- und Dibromessigsäure.

Ganz ähnlich wie die gechlorten Essigsäuren verhalten sich die gebromten, nämlich



erstere krystallisirt in Rhomboëdern, letztere ist eine bei 240° siedende Flüssigkeit.

Man erhält sie durch Einwirkung von Brom auf Essigsäure bei höherer Temperatur und in zugeschmolzenen Röhren.

Die Monobromessigsäure mit Ammoniak behandelt, gibt Glycin und Bromammonium (s. oben).

Durch die Einwirkung von Chlorgas auf absoluten Alkohol, auf Aldehyd, auf Stärke und Zucker bildet sich eine chlorhaltige Substanz, das Chloral, welche als

Trichloraldehyd  $C_4 \overset{1}{Cl}_3 O_2 \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\}$  betrachtet werden kann, es ist

Chloral  
oder Tri-  
chloraldehyd.

eine farblose bewegliche Flüssigkeit von durchdringend unangenehm, die Nerven angreifendem Geruch und caustischem Geschmack, 1,502 specif. Gewicht und 94° C. Siedepunkt. Macht Papier vorübergehend durchscheinend, mischt sich mit Wasser, verbindet sich aber mit wenig Wasser zu einem krystallinischen Hydrat: C<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>H O<sub>2</sub>, 2 HO. Beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen verwandelt sich das Chloral in eine unlösliche Modification, welche durch Erhitzen auf 180° C. wieder in gewöhnliches Chloral übergeht.

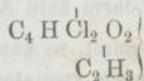
Salpetersäure verwandelt das Trichloraldehyd in Trichloressigsäure, Kali in ameisensaures Kali und Chloroform.

Auch ein Tribromaldehyd ist dargestellt.

Bromal.

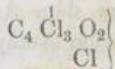
Von gechlorten Substitutionsproducten der Acetylreihe sind ferner dargestellt:

Zweifach gechlortes Aceton



Gechlortes  
Aceton,  
Trichlor-  
acetyl-  
chlorür.

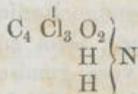
Dreifach gechlortes Acetylchlorür  
(Trichloracetylchlorür)



entsteht beim Erhitzen der gechlorten Aethyläther.

Endlich ein

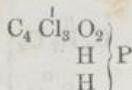
Trichloracetamid



Trichlor-  
acetamid  
und -Phos-  
phid.

und ein

Trichloracetylphosphid



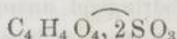
Derivate der Acetylverbindungen unter der Einwirkung der Schwefelsäure.

Die wichtigeren sind folgende:

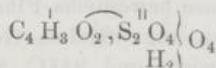
Sulfoessigsäure.

Syn. Essigschwefelsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



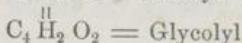
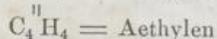
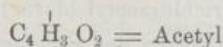
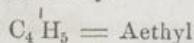
Sulfo-  
essigsäure.

Diese, wie obige Formeln lehren, zweibasische Säure, entsteht beim gelinden Erwärmen eines Gemisches von Eisessig und Schwefelsäureanhydrid. Man verdünnt mit Wasser, sättigt mit kohlenurem Baryt, und erhält so das Barytsalz der Säure, aus dem man durch Schwefelsäure die Sulfoessigsäure abscheidet.

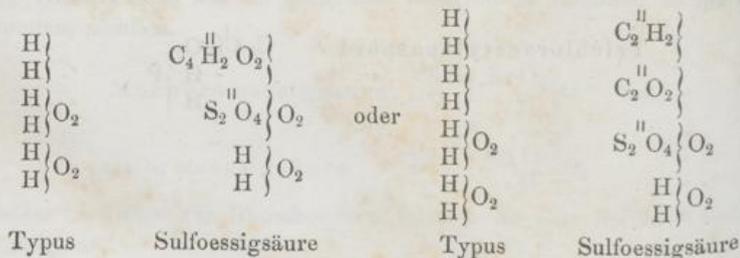
Beim Verdunsten im luftverdünnten Raum krystallisirt sie in zerfliesslichen Nadeln, die bei 62° C. schmelzen, und sich bei 160° C. zersetzen. Ihre Salze sind krystallisirbar.

Ansichten  
über ihre  
Constitu-  
tion.

Die Sulfoessigsäure ist ein Analogon der Isäthionsäure. So wie man die rationelle Formel der Isäthionsäure in der Art deuten kann, dass man darin kein Aethyl, sondern das zweiatomige Radical Aethylen  $C_4 \overset{||}{H}_4$  annimmt, so kann man auch in der Sulfoessigsäure das dem Acetyl entsprechende zweiatomige Säureradical Glycolyl  $C_4 H_2 O_2$  annehmen, welches zu dem Acetyl genau in derselben Beziehung steht, wie das Aethylen zum Aethyl:



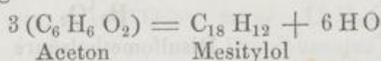
Beide einatomige Radicale gehen unter Verlust von 1 Aeq. H in zweiatomige über. Dem entsprechend leitet Kekulé die Formel der Sulfoessigsäure vom gemischten Typus Wasserstoff-Wasser secundäre Form in nachstehender Weise ab:



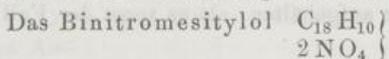
Wird Aceton mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so geht es zuerst in einen Mesityloxyd genannten Körper von der Formel C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O oder C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> über, allmählich aber wird dem Aceton sämtlicher Sauerstoff entzogen, und es ist in einen Kohlenwasserstoff, das Mesitylen oder Mesityl, verwandelt.

Mesityloxyd und Mesityl.

Das Mesityl C<sub>18</sub>H<sub>12</sub> ist eine farblose, leichte, bei 102° C. siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Seine Bildung aus dem Aceton erfolgt nach der Gleichung:

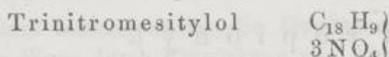


Durch die Einwirkung von Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure entstehen aus dem Mesityl mehrere Substitutionsproducte, worunter die nitrirten eine besondere Erwähnung verdienen.



Bi- und Trinitromesityl.

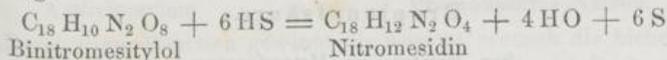
und das



gehen nämlich durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in

Nitromesidin C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> über, eine in gelben Nadeln krystallisirende Base, die mit Säuren Salze bildet. Die Einwirkung geschieht bei der Anwendung von Binitromesityl nach folgender Formelgleichung:

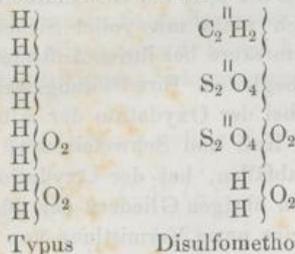
Nitromesidin.



Bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Acetamid erhält man eine schwefelhaltige Säure: die Disulfometholsäure, eine zweibasische Säure, deren empirische Formel C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ist, über deren rationellste Formel aber noch Zweifel herrschen. Da bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Acetamid auch Sulfoessigsäure gebildet wird, so könnte man die Disulfometholsäure als Sulfoessigsäure betrachten, welche Kohlen-säure verloren, und eine gleiche Anzahl von Aequivalenten wasserfreier Schwefelsäure aufgenommen hat. In der That lässt sich auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Sulfoessigsäure Disulfometholsäure mit Leichtigkeit gewinnen.

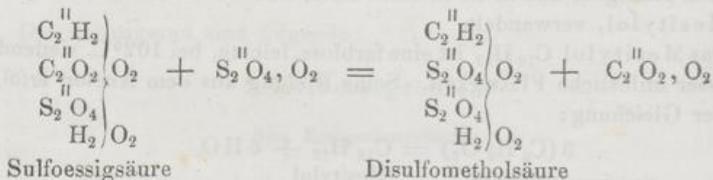
Disulfometholsäure.

Nach der Ansicht von Kekulé wäre die Disulfometholsäure:



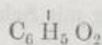
Theoretische Betrachtungen über ihre Constitution.

228 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicalc. und der Uebergang von Sulfoessigsäure in Disulfometholsäure würde durch Austausch des zweiatomigen Radicals  $S_2''O_4$  gegen das zweiatomige Radical Carbonyl  $C_2''O_2$  erfolgen:



So wenig praktisches Interesse bisher alle diese Verbindungen darbieten, so haben wir doch, um die neueren Ansichten über die gemischten Typen darzulegen, uns bei diesen conjecturalen theoretischen Auseinandersetzungen länger aufgehalten, als es sonst der Fall wäre.

### P r o p i o n y l.

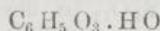


Die wichtigeren Verbindungen dieses Radicals sind nachstehende:

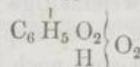
#### P r o p i o n y l s ä u r e.

Syn. Propionsäure, Metacetonsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Propion-  
säure.

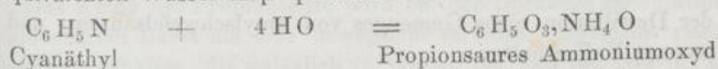
Die Propionsäure ist eine wasserhelle, eigenthümlich penetrant riechende, stark sauer und ätzend schmeckende Flüssigkeit, die in niedriger Temperatur krystallinisch erstarrt, bei 138°—140° C. siedet, und bei 25° C. ein specifisches Gewicht von 0,991 zeigt. Sie mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether, wird aber aus der wässrigen Lösung durch Phosphorsäure oder Chlorcalcium als ölige Schicht abgeschieden.

Bildung.

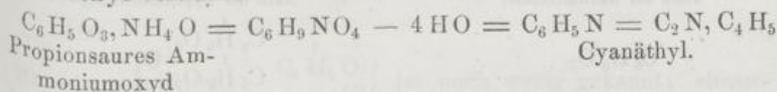
Die Propionsäure ist bis jetzt als Bestandtheil pflanzlicher oder thierischer Organismen noch nicht mit voller Sicherheit aufgefunden, sie scheint übrigens die Buttersäure bei ihrem Auftreten in thierischen Säften und Mineralwässern zu begleiten. Ihre Bildungsweisen sind sehr mannigfaltig. Sie bildet sich bei der Oxydation der Albuminate durch Braunstein oder chromsaures Kali und Schwefelsäure, bei der Gährung von Weizenkleie und Lederabfällen, bei der Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure neben allen übrigen Gliedern der flüchtigen Fettsäuren, bei der Gährung des Glycerins unter Vermittlung von Hefe, beim Schmelzen

von Angelicasäure mit Kalihydrat, bei der Behandlung von Propylaldehyd, Propionon und Metaceton mit Oxydationsmitteln, bei der Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Zucker, Gummi, Stärke und Mannit, und endlich auch noch auf mehrfache andere Weise, immer aber gemengt mit anderen Säuren der Reihe, welche die Propionsäure begleiten.

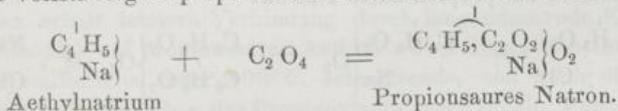
Rein erhält man sie durch Einwirkung von Kali auf Cyanäthyl, wobei dasselbe, das Nitril der Propionsäure, unter Aufnahme von 4 Aequivalenten Wasser in propionsaures Ammoniak verwandelt wird: Darstellung.



während andererseits das propionsaure Ammoniumoxyd durch wasserentziehende Agentien, wie Phosphorsäureanhydrid, in Propionitril oder Cyanäthyl verwandelt wird:



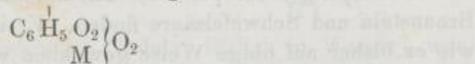
Theoretisch interessant ist die Gewinnung der Propionsäure auf synthetischem Wege durch Einwirkung von Aethyl auf Kohlensäure. Man erhitzt zu diesem Behufe Aethylnatrium im Kohlensäuregasstrome, wobei es vollständig in propionsaures Natron verwandelt wird: Darstellung durch Synthese aus Kohlensäure und Aethylnatrium.



Durch diese Reaction gewinnt die Ansicht, wonach die hieher gehörigen Säureradicalen aus Alkoholradicalen und Carbonyl  $C_2O_2$  gepaarte Radicalen wären, Berechtigung, ebenso der Name Aethylcarbonsäure für Propionsäure, welcher dieses Verhältniss ausdrückt.

Propionsaure Salze.

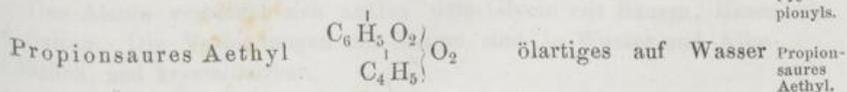
Dieselben zusammengesetzt nach der allgemeinen Formel:



sind krystallisirbar, und in Wasser meist leicht löslich, nur das Silber-salz ist darin schwer löslich. Die Alkalisalze fühlen sich fettig an. Sie werden durch Neutralisation der freien Säure mit dem betreffenden Metalloxyde oder seinem kohlen-sauren Salze dargestellt. Propionsaure Salze.

Das propionsaure Silberoxyd bildet kleine Nadeln, die beim Erhitzen theilweise unter Bräunung reducirt werden.

Zusammengesetzte Aether des Propionyls.



230 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.  
schwimmendes Liquidum von angenehmem Obstgeruch, siedet bei 100° C.  
Wird bei der Destillation von propionsauren Salzen mit Weingeist und  
Schwefelsäure erhalten. Durch wässriges Ammoniak wird dieser Ester  
nach längerer Zeit in Propionamid verwandelt.

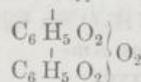
Propionsaures Amyl  $\left. \begin{array}{l} C_6 H_5 O_2 \\ C_{10} H_{11} \end{array} \right\} O_2$  nach Ananas riechende, in  
Wasser wenig lösliche, bei ungefähr 155° C. siedende Flüssigkeit. Wird  
bei der Destillation eines Gemenges von amylschwefelsaurem- und propi-  
onsaurem Kali erhalten.

### Propionsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



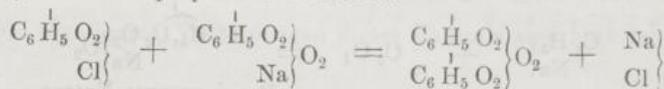
Nach der Typentheorie:



Propion-  
säurean-  
hydrid

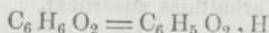
Farblose, mit Wasser nicht mischbare, unangenehm riechende Flüssig-  
keit, bei 165° C. siedend.

Entsteht bei der Einwirkung von Propionylchlorür oder von Phos-  
phoroxchlorid auf propionsaures Natron:

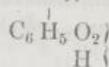


### Propionylwasserstoff, Propylaldehyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Propyl-  
aldehyd.

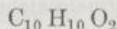
Der Aldehyd der Propionsäure soll sich unter den Oxydationsproducten  
der eiweissartigen Körper oder Albuminate unter der Einwirkung von  
Braunstein und Schwefelsäure finden. Er ist noch sehr wenig studirt, so  
wie er bisher auf obige Weise gewonnen wurde, stellt er eine angenehm  
ätherisch riechende Flüssigkeit dar, die bei etwa 55° C. siedet, und an  
der Luft, namentlich in Berührung mit Platinschwarz, unter Sauerstoffauf-  
nahme in Propionsäure übergeht, und sich auch in den übrigen Punkten  
den Aldehyden analog verhält. Nach neueren Versuchen scheint es aber,  
dass der als Propylaldehyd angenommene Körper Aceton gewesen sei.

Propionaldehyd. Das bei der trockenen Destillation einiger propionsaurer Salze neben  
Propionon gebildete Propylal ist mit Propylaldehyd isomer, vielleicht  
auch nur eine Modification desselben.

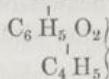
Propionon.

Syn. Propion, Propionylketon, Propionyläthylür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Das Keton der Propionsäure wird bei der trockenen Destillation von Propionsaurem Baryt als eine bewegliche farblose, angenehm riechende Flüssigkeit erhalten, die unlöslich in Wasser ist, und bei 100° C. siedet. Geht durch Behandlung mit Salpetersäure in Propionsäure über. Mit sauren schwefligsauren Alkalien bildet es krystallisirbare Doppelverbindungen.

Propionon.

Das

Propionylchlorür  $C_6H_5O_2 \left\{ \begin{array}{l} \\ Cl \end{array} \right\}$  ist noch wenig gekannt, ebenso das

Propionylchlorür.

Propionylamid  $C_6H_5O_2 \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right\} N$

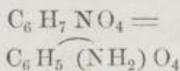
Propionylamid.

Man erhält letztere Verbindung durch langandauernde Einwirkung von Ammoniak auf propionsaures Aethyl, wobei dieses sich in eine blättrig krystallinische, unter 100° C. schmelzende, und wenig über 100° C. sublimirende Masse: eben das Propionylamid, verwandelt. Phosphorsäureanhydrid verwandelt es in Propionitril oder Cyanäthyl.

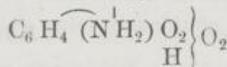
Propionylamidosäure.

Syn. Amidopropionsäure, Propiaminsäure, Alanin.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

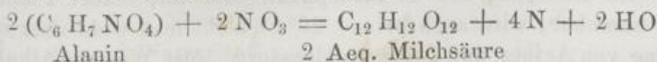


Harte, büschelförmig vereinigte Nadeln, löslich in Wasser, wenig in Alkohol, gar nicht in Aether. Die Lösung schmeckt süß und reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Erhitzt zersetzt sie sich, und liefert bei der trockenen Destillation Kohlensäure und Aethylamin =  $C_6H_7NO_4 = C_4H_7N + C_2O_4$ . Durch concentrirte Kalilauge wird sie in Ammoniak, Wasserstoff, essigsäures Kali und Cyankalium zersetzt. Durch salpetrige Säure wird sie in Milchsäure verwandelt:

Propionylamidosäure, Alanin

geht durch Erhitzen in Aethylamin und Kohlensäure,

durch salpetrige Säure in Milchsäure über.



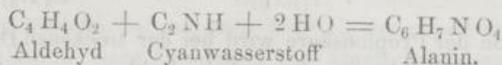
Alanin

2 Aeq. Milchsäure

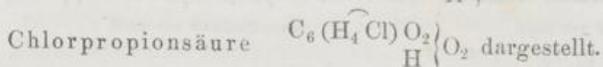
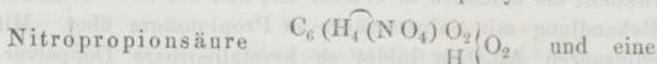
Das Alanin verbindet sich analog dem Glycin mit Säuren, Basen und Salzen. Die Verbindungen mit Säuren sind in Wasser und Alkohol löslich, und krystallisirbar.

Das Alanin wird aus Aldehyd-Ammoniak und Cyanwasserstoff unter Mitwirkung von Salzsäure erhalten.

Das Alanin ist in der Natur noch nicht aufgefunden. Man erhält es durch Kochen und Eindampfen einer Mischung von Aldehyd-Ammoniak und Cyanwasserstoff mit Salzsäure. Das salzsaure Alanin wird durch Behandlung mit Bleioxydhydrat in Alanin-Bleioxyd, und dieses durch Schwefelwasserstoff in reines Alanin übergeführt. Die Bildung des Alanins wird durch nachstehende Formelgleichung anschaulich gemacht:

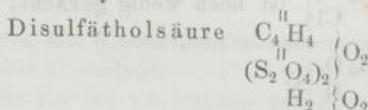


Von Substitutionsderivaten der Propionylreihe ist eine



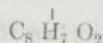
Von den Sulfuryderivaten die

Disulfätholsäure.



welche der Disulfometholsäure homolog ist, und durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Propionamid dargestellt wird.

### Butyryl.

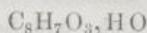


Von den Verbindungen dieses Säureradicals erwähnen wir folgende:

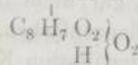
#### Butyrylsäure.

Syn. Buttersäure.

Nach der Radicaltheorie:



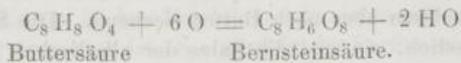
Nach der Typentheorie:



Buttersäure.

Die Buttersäure ist eine ölartige farblose, penetrant nach ranziger Butter riechende, stark sauer und ätzend schmeckende Flüssigkeit von 0,97 specif. Gew. und 157° C. Siedepunkt. Ist mit blauer Flamme als Dampf brennbar, wird auch bei — 20° C. nicht fest, wohl aber in einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen, wird aber aus der wässrigen Lösung durch Salze in Gestalt einer Oelschicht wieder abgetrennt.

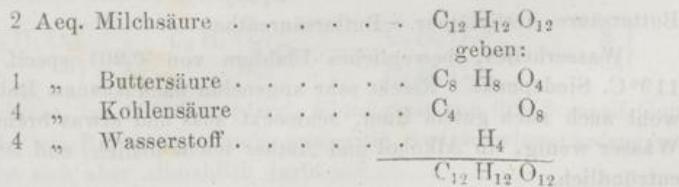
Durch andauerndes Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird sie in die ihr entsprechende zweibasische Säure: Bernsteinsäure, verwandelt:



Die Buttersäure ist als Bestandtheil des thierischen Organismus theils frei, theils an Basen gebunden aufgefunden, so findet sie sich frei im Schweiße, zuweilen in den Magencontentis, und in dem übelriechenden Safte, welchen viele Laufkäfer: Arten der Gattung *Carabus*, wenn man sie reizt, aus einer am After liegenden Drüse ejaculiren. Als Glycerid ist die Buttersäure ein Bestandtheil der Butter, bei deren Ranzigwerden sie frei wird, und an Basen gebunden, hat man sie im Harn und Blute, in den Flüssigkeiten des Fleisches und vieler Drüsen nachgewiesen. Die Buttersäure findet sich ferner in reichlicher Menge im Johannisbrod (*Siliqua dulcis*), den Früchten des Seifenbaumes, in den sauren Gurken, dem Sauerkraut, ist auch in geringer Menge als Bestandtheil einiger Mineralquellen nachgewiesen, und entsteht überhaupt bei verschiedenen Gährungsprocessen, aus Zucker, Stärke, milchsauren Salzen, bei der trockenen Destillation des Tabaks, (buttersaures Ammoniak ist ein Bestandtheil des Tabaksaftes), bei der Oxydation der Albuminate durch Braunstein und Schwefelsäure, der Fäulniss dieser Stoffe, so wie des Leims, Leders, bei der Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure, und auf andere Weise mehr.

In reichlichster Menge erhält man die Buttersäure aus Johannisbrod, welches man fein zerstoßen und mit Wasser angerührt, bei etwa 20° bis 30° C. unter Zusatz von faulem Käse und allmählicher Neutralisation der gebildeten Säure durch Kreide gähren lässt. Die gegohrene, buttersauren Kalk enthaltende Masse wird mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, und die übergegangene Säure durch wiederholtes Binden an Natron, Destillation des Natronsalzes mit Schwefelsäure, schliesslich Rectification des durch Chlorcalcium entwässerten Destillates unter Beachtung des Siedepunktes rein erhalten.

In ähnlicher Weise erhält man Buttersäure aus Zucker, indem man denselben mit Kreide, faulem Käse und Wasser gähren lässt. Es wird hierbei zuerst Milchsäure gebildet, die ihrerseits durch die Buttersäuregährung in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff zerlegt wird:



Bildung und Vorkommen.

Darstellung.

Buttersäuregährung.

## Buttersaure Salze.

Butter-  
saure  
Salze.

Die buttersauren Salze sind krystallisirbar, in trockenem Zustande geruchlos, in feuchtem aber nach Butter riechend. Die Salze der Alkalien sind zerfliesslich, sie und die Salze der alkalischen Erden zerfallen bei schwacher Glühhitze in kohlensaure Salze und Butyron. Alle Salze der Buttersäure sind in Wasser mehr oder weniger löslich, einige lösen sich auch in Weingeist.

Butter-  
saurer  
Baryt.

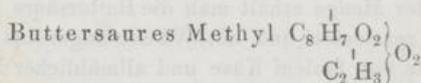
Der buttersaure Baryt  $C_8H_7O_2\left\{ \begin{array}{l} \\ Ba \end{array} \right\} O_2$  krystallisirt mit 2 oder 3 Aequivalenten Krystallwasser in perlglänzenden, in Wasser und Weingeist löslichen Blättchen. Auf Wasser geworfen, rotiren die Krystalle ähnlich dem Campher, bis sie gelöst sind.

Butter-  
saurer  
Silberoxyd.  
Butter-  
essigsäure.

Das buttersaure Silberoxyd  $C_8H_7O_2\left\{ \begin{array}{l} \\ Ag \end{array} \right\} O_2$  stellt in heissem Wasser lösliche, am Lichte sich schwärzende, glänzende Blättchen dar. Buttersaure und essigsäure Salze vermischt, krystallisiren aus Lösungen zu gleichen Aequivalenten zu den butteressigsäuren Salzen, die den propionsäuren Salzen isomer sind. Man hat darin eine eigenthümliche Säure: die Butteressigsäure angenommen.

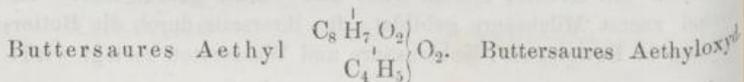
Ester des  
Butyryls.

## Zusammengesetzte Aether des Butyryls.

Butter-  
saurer  
Methyl.

Wasserhelle Flüssigkeit von 1,029 specif. Gew. und 102° C. Siedepunkt, von Reinetten ähnlichem angenehmen Geruch, in Wasser wenig löslich.

Das sich erhitzende Gemisch von 2 Thln. Buttersäure, 2 Thln. Methylalkohol und 1 Thl. Schwefelsäure zerfällt sogleich in zwei Schichten, wovon die obere Buttersäure-Methyläther ist. Sie wird abgenommen, für sich destillirt, und durch Entwässern und Rectificiren gereinigt.

Butter-  
saurer  
Aethyl.

Buttersäure-Aethyläther. Buttersäureäther.

Wasserhelles, bewegliches Fluidum von 0,901 specif. Gew. und 119° C. Siedepunkt. Riecht sehr angenehm nach Ananas, Reinetten, oder wohl auch nach gutem Rum, schmeckt süß und etwas brennend, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, und ist sehr leicht entzündlich.

Durch längere Einwirkung von Ammoniak geht es in Butyramid über

Der Buttersäureäther wird vielfach angewendet. Er dient zum Aromatisiren schlechter Rumsorten, und zur Bereitung eines künstlichen Rums. Unter dem Namen Ananas-Oel (*pine apple oil*) kommt in neuerer Zeit eine Essenz in den Handel, welche nichts wie mit Weingeist verdünnter Buttersäureäther ist. Sie wird in der Parfümerie, zum Aromatisiren von Confituren, und in England zur Bereitung eines limonadeartigen Getränkes, des *pine apple ale* angewendet. Es ist möglich, dass der Geruch alten edlen Rums, das Bouquet gewisser Bordeauxweine, vielleicht auch das Arom einiger Obstarten von geringen Mengen Buttersäureäthers herrührt.

Ist mit Weingeist verdünnt das Ananasöl, *pine apple oil* des Handels.

Man erhält den Buttersäureäther beim Vermischen von Buttersäure mit der gleichen Gewichtsmenge Alkohol und Schwefelsäurehydrat; der Aether scheidet sich sogleich ab, und wird durch Waschen mit Wasser, und Rectification über Chlorcalcium gereinigt. Im Grossen, zur Anwendung in der Industrie stellt man den Buttersäureäther dar, indem man Butter mit Kali verseift, die erhaltene Seife in möglichst wenig starkem Alkohol in der Wärme löst, mit einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt und destillirt. Das Destillat wird wie oben gereinigt. Der so dargestellte Aether enthält wahrscheinlich noch Capron-, Caprin- und Caprylsäureäther, die aber ebenfalls wohlriechend sind, und daher die Anwendung nicht beeinträchtigen.

Darstellung.

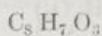
Buttersaures Amyl  $\left. \begin{matrix} C_8H_7O_2 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix} \right\} O_2$  ist noch wenig gekannt. Sehr angenehm nach Aepfeln und Birnen riechende, bei 176° C. siedende Flüssigkeit. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Buttersaures Amyl.

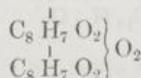
Wird durch Destillation eines Gemisches von buttersaurem Natron, Amylalkohol und Schwefelsäure gewonnen.

Buttersäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:

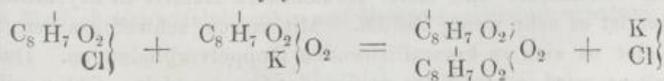


Nach der Typentheorie:



Das Buttersäureanhydrid erhält man sehr leicht bei der Behandlung von buttersaurem Kali mit Butyrylchlorür:

Buttersäureanhydrid.

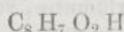


als eine farblose, bei 190° C. siedende Flüssigkeit von 0,978 specif. Gew. Riecht nicht wie Buttersäure, mehr ätherartig, und schwimmt anfangs auf Wasser, löst sich aber allmählich darin auf.

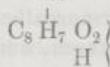
## Butyrylwasserstoff.

Syn. Butyraldehyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Butyr-  
aldehyd.

Aetherisch riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, zwischen 68° bis 76° C. siedend, in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. An der Luft rasch zu Buttersäure oxydirt, namentlich bei Gegenwart von Platinschwarz, aus Silberlösungen Silber reducirend, mit Kali verharzend. Mit Ammoniak verbindet sich der Butyraldehyd zu einer weissen Krystallmasse von

Butyr-  
aldehyd-  
Ammo-  
niak.

Butyraldehyd-Ammoniak:  $C_8 H_8 O_2 \cdot NH_3 + 10 \text{ aq.}$ , das in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich ist, in der Wärme schmilzt, sich verflüchtigt, und in weingeistiger Lösung sich gegen Schwefelwasserstoff dem Acetylaldehyd analog verhält (Butyraldin).

Das Butyraldehyd wurde bei der Oxydation der Albuminate durch Braunstein und Schwefelsäure neben vielen anderen Producten gewonnen, und bildet sich in geringer Menge auch bei der Behandlung des Leucias mit Bleisuperoxyd.

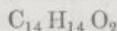
Butyral.

Bei der trockenen Destillation des buttersauren Kalks bildet sich neben Butyron und anderen Producten das mit dem Butyraldehyd isomere Butyral. Es verhält sich vollkommen als ein Aldehyd, und unterscheidet sich von dem bei der Oxydation der Albuminate erhaltenen Aldehyd nur durch einen höheren Siedpunkt; auch soll es sich mit Ammoniak nicht verbinden, wohl aber mit sauren schwefligsauren Alkalien.

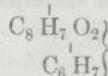
## Butyron.

Syn. Butyryl-Keton, Butyryl-Propylür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



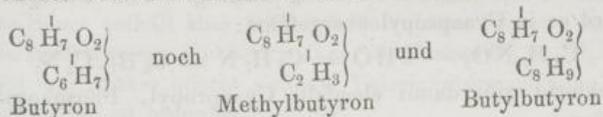
Butyron.

Farbloses Fluidum von durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack, bei 144° C. siedend, von 0,83 specif. Gew. In einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure erstarrt es krystallinisch. In Wasser ist es sehr wenig löslich. Mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet es sich zu krystallisirenden Doppelverbindungen. Durch Salpetersäure wird es in Nitropropionsäure verwandelt. Chlor gibt damit mehrere Substitutionsproducte.

Gemischte  
Acetone.

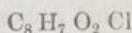
Man erhält das Butyron bei der trockenen Destillation des buttersauren Kalks neben Butyral und anderen Producten, welche sogenannte gemischte Acetone darstellen. Acetone nämlich, in welchen das den typischen Wasserstoff ersetzende Alkoholradical ein anderes ist, wie das dem

eigentlichen Aceton entsprechende. So erhält man bei der trockenen Destillation des buttersauren Kalks neben

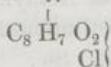


Butyrylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Erhält man durch Destillation von Phosphoroxchlorid oder Phosphorchlorid mit buttersaurem Natron: Butyrylchlorür.

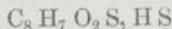
$3 (Na O . C_8 H_7 O_2) + P Cl_3 O_2 = 3 (C_8 H_7 O_2, Cl) + 3 Na O, P O_5$   
als eine schwere, an der Luft rauchende, nach Salzsäure und Buttersäure riechende Flüssigkeit, die bei 95°C. siedet, und durch Wasser sogleich in Buttersäure und Salzsäure zerlegt wird.

Das Butyrylchlorür ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der wasserfreien Buttersäure.

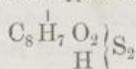
Thiobutyrylsäure.

Syn. Schwefelbuttersäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

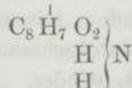


Farblose Flüssigkeit von höchst widerwärtigem Geruch, wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol, bei etwa 130°C. siedend. Löst ebenso wie die Thiocetsäure Schwefel auf, und färbt sich damit gelblich. Gibt mit Metallen die thiobutyrylsauren Salze. Thiobutyrylsäure.

Das thiobutyrylsaure Blei:  $C_8 H_7 H_2 \left\{ \begin{array}{l} \\ Pb \\ S_2 \end{array} \right.$  ist in Wasser löslich und krystallisirt in Blättchen.

Die Thiobutyrylsäure wird analog der Thiocetsäure durch Einwirkung von fünffach Schwefelphosphor auf Buttersäurehydrat erhalten.

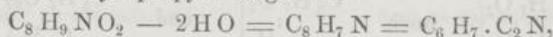
Butyramid.



Farblose Krystallblätter von süßem, hintennach bitterlichem Ge- Butyramid.

238 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradical-

schmack, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Das Butyramid schmilzt bei 115° C., und ist ohne Zersetzung flüchtig. Von Phosphorsäureanhydrid wird es in Cyanpropyl übergeführt:



Phosphorchlorid gibt damit ebenfalls Cyanpropyl, Phosphoroxychlorid und Salzsäure.

Das Butyramid gibt mit Quecksilber eine krystallisirende Verbindung.

Das Butyramid bildet sich bei längerer Einwirkung von Ammoniak auf buttersaures Aethyl.

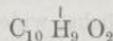
Von Substitutionsderivaten der Butyrylreihe sind mehrere chlorhaltige dargestellt. So

Substitutions-  
derivate  
des  
Butyryls.

Bichlorbuttersäure	$C_8H_5 \begin{matrix}   \\ Cl_2 \\   \\ H \end{matrix} O_2 \} O_2$
Tetrachlorbuttersäure	$C_8H_3 \begin{matrix}   \\ Cl_4 \\   \\ H \end{matrix} O_2 \} O_2$
Chlorbutyral	$C_8H_6 \begin{matrix}   \\ Cl \\   \\ H \end{matrix} O_2 \}$
Bichlorbutyral	$C_8H_5 \begin{matrix}   \\ Cl_2 \\   \\ H \end{matrix} O_2 \}$
Tetrachlorbutyral	$C_8H_3 \begin{matrix}   \\ Cl_4 \\   \\ H \end{matrix} O_2 \}$

Sie bieten kein besonderes Interesse dar.

## Valeryl.

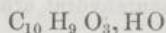


Die wichtigeren Verbindungen dieses Radicals sind folgende:

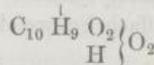
### Valerylsäure.

Syn. Valeriansäure, Baldriansäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Valeriansäure.

Die Valeriansäure ist eine dünne, farblose ölige Flüssigkeit von durchdringendem, lange haftendem käseartigem Geruch und scharfem Geschmack. Papier macht sie durchscheinend, die Flecken verschwinden aber beim Liegen an der Luft wieder. Die Baldriansäure siedet bei 175° C., und hat ein specifisches Gewicht von 0,96, sie schwimmt daher auf Wasser, mit dem sie sich nur schwierig mischt. Sie bedarf nämlich

30 The  
scheidet  
geschütte  
eigentic  
Mit Alko  
nissen.

Die  
Die  
officinalis  
nam opu  
n. s. w.,  
ceps, und  
sind ähn  
thümlich  
alkohols,  
übergeht  
Oxydation  
Oelsäure  
der Reih  
Schmelz  
drat und  
stellung  
felsäure  
riansäure  
löst sich  
riansäure  
unlöslich  
das vale  
Die  
stehende

Die  
und nur  
krystalli  
riechen  
peratur  
beim Er  
geben V

30 Theile Wasser zur Auflösung, und mit weniger Wasser geschüttelt, scheidet sie sich alsbald als ölige Schicht wieder ab. Die so mit Wasser geschüttelte Säure enthält aber noch 2 Aequivalente Wasser ausser ihrem eigentlichen Hydratwasser, und besitzt daher die Formel  $C_{10}H_{10}O_4 + 2HO$ . Mit Alkohol und Aether mischt sich die Valeriansäure in allen Verhältnissen. Ihr Dampf ist brennbar.

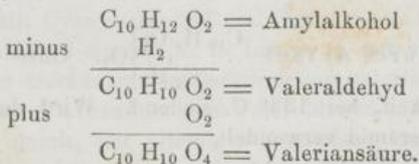
Die Valeriansäure löst Kampher und Harze auf.

Die Valeriansäure kommt in der Baldrianwurzel, *R. Valerianae officinalis* (daher ihr Name), in den Beeren und der Rinde von *Viburnum opulus*, der Angelicawurzel, der Wurzel von *Athamanta oreoselinum* u. s. w., im Oel mehrerer Delphinusarten, namentlich *Delphinus globiceps*, und im Käse, insbesondere im gefaulten vor. Ihre Bildungsweisen sind ähnlich wie die der Buttersäure. Als die dem Amylalkohol eigenthümliche entsprechende Säure entsteht sie durch Oxydation des Amylalkohols, wobei dieser zuerst in Valeraldehyd und dann in Valeriansäure übergeht; sie bildet sich ferner beim Ranzigwerden der Fette, bei der Oxydation und der Fäulniss der Albuminate, bei der Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure neben allen übrigen flüchtigen Säuren der Reihe, bei der Oxydation des Leims durch Chromsäure, bei dem Schmelzen der Albuminate oder auch wohl des Leucins mit Kalihydrat und auf mehrfach andere Weise. Die beste Methode ihrer Darstellung besteht darin, Amylalkohol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu behandeln. Das Destillat enthält freie Baldriansäure, valeriansaures Amyl und Valeraldehyd. Durch Schütteln mit Kalilauge löst sich die Valeriansäure als valeriansaures Kali auf, während valeriansaures Amyl und Valeraldehyd ungelöst bleiben. Man trennt die unlösliche Oelschicht von der Lösung, verdunstet letztere, und zerlegt das valeriansaure Kali durch Destillation mit Schwefelsäure.

Vorkommen und Bildung.

Darstellung.

Die Bildung der Valeriansäure aus Amylalkohol versinnlicht nachstehendes Schema:



#### Valeriansaure Salze.

Die Salze der Valeriansäure mit Alkalien sind sehr leicht löslich, und nur schwierig krystallisirt zu erhalten, die meisten übrigen Salze krystallisiren in perlmutterglänzenden Blättchen, alle schmecken und riechen namentlich im feuchten Zustande baldrianartig. In höherer Temperatur verhalten sie sich analog den buttersauren. Das Kalisalz verliert beim Erhitzen anfänglich reine Baldriansäure, das Kalk- und Barytsalz geben Valeron.

Valeriansaure Salze

240 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.

Man erhält die valeriansauren Salze durch Sättigen der betreffenden Basen oder ihrer kohlsauren Verbindungen mit freier Valeriansäure, oder durch doppelte Zersetzung. Ihre allgemeine Formel ist  $C_{10}H_9O_2 \left\{ O_2 \right\}_M$ .

Valeriansaurer Baryt.

Valeriansaurer Baryt  $C_{10}H_9O_2 \left\{ O_2 \right\}_{Ba}$  krystallisirt in glänzenden, leicht zerreiblichen Säulen, und ist in Wasser leicht löslich.

Valeriansaures Zinkoxyd.

Valeriansaures Zinkoxyd  $C_{10}H_9O_2 \left\{ O_2 \right\}_{Zn}$  krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Schüppchen und Blättchen; es riecht nach Baldriansäure, fühlt sich fettig an, und ist in Wasser ziemlich schwer, leichter in Alkohol löslich. Dieses Salz ist officinell, und wird als Heilmittel angewendet.

Das valeriansaure Zinkoxyd ist officinell.

Valeriansaures Silberoxyd.

Valeriansaures Silberoxyd  $C_{10}H_9O_2 \left\{ O_2 \right\}_{Ag}$  entsteht beim Vermischen der Lösungen von baldriansaurem Kali oder Natron und salpetersaurem Silberoxyd als weisser käsiger Niederschlag, der in kochendem Wasser löslich ist; aus der erkaltenden Lösung scheidet sich das valeriansaure Silberoxyd in feinen silberglänzenden Blättchen aus.

Ester des Amyls.

#### Zusammengesetzte Aether des Valeryls.

Erwähnenswerth sind:

Valeriansaures Methyl  $C_{10}H_9O_2 \left\{ O_2 \right\}_{C_2H_3}$ , farblose, bei 116° C. siedende, unangenehm riechende Flüssigkeit.

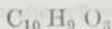
Valeriansaures Aethyl  $C_{10}H_9O_2 \left\{ O_2 \right\}_{C_4H_5}$ . Obst- und baldrianartig riechende Flüssigkeit, bei 133° C. siedend. Wird durch concentrirtes Ammoniak in Valeramid verwandelt.

Das valeriansaure Amyl kommt mit Weingeist verdünnt unter dem Namen Apfelöl (*apple-oil*) in den Handel.

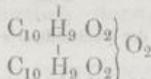
Valeriansaures Amyl  $C_{10}H_9O_2 \left\{ O_2 \right\}_{C_{10}H_{11}}$ , valeriansaures Amyloxyd. Valeriansäure-Amyläther. Bewegliche, durchdringend nach Aepfeln riechende, bei 196° C. siedende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit. Mit Weingeist und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen. Die weingeistige verdünnte Lösung hat einen sehr lieblichen Aepfelgeruch und wird unter dem Namen Apfelöl, *apple-oil*, in der Parfümerie angewandt.

Valeriansäure-Anhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



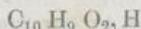
Wird wie die Anhydride der vorigen Säuren durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf valeriansaures Natron dargestellt, und ist ein nach Aepfeln riechendes bewegliches Liquidum, welches leichter als Wasser, sich anfangs damit nicht mischt, sich damit aber allmählich in Valeriansäure verwandelt. Es siedet bei 215° C. sich partiell zersetzend.

Valeriansäure-Anhydrid.

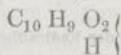
Valerylwasserstoff.

Syn. Valeraldehyd, Valeral.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, nach Aepfeln, zugleich aber erstickend riechende, brennend schmeckende, bei 97° C. siedende Flüssigkeit von 0,805 specif. Gew., unlöslich in Wasser und ölig darauf schwimmend, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich. An der Luft, namentlich rasch unter Mitwirkung von Platinschwarz oder activem Sauerstoff, geht der Valeraldehyd in Valeriansäure über, mit Ammoniak verbindet er sich zu Valeraldehyd-Ammoniak:  $C_{10}H_{10}O_2, NH_3$ , nicht näher studirte Krystalle; — mit den zweifach schwefligsauren Alkalien bildet er krystallisirende, in Wasser lösliche Doppelsalze. Aus Silberlösungen reducirt er metallisches Silber.

Valeraldehyd.

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Valeraldehyd-Ammoniak bildet sich das dem Thialdin homologe Valeraldin als dickflüssiges Oel. Mit Cyanwasserstoff und Salzsäure behandelt, verwandelt sich das Valeraldehyd-Ammoniak in Leucin (s. unten).

Cyanwasserstoff und Salzsäure verwandeln das Valeraldehyd-Ammoniak in Leucin.

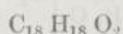
Das bei der trockenen Destillation einiger valeriansauren Salze neben Valeron gebildete Valeral ist dem Valeraldehyd nicht nur allein isomer, sondern stimmt damit, mit alleiniger Ausnahme des Siedepunktes, der beim Valeral etwas höher liegt, vollständig überein.

Der Valeraldehyd bildet sich bei der Behandlung des Klebers mit Braunstein und Schwefelsäure, und bei der Oxydation des Amylalkohols und einiger Oele. Wenn man die Valeriansäure durch Oxydation von Amylalkohol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure darstellt, wird der Valeraldehyd neben valeriansaurem Amyloxyd als Nebenproduct gewonnen. Durch Schütteln mit zweifach schwefligsaurem Natron verwandelt man ihn in die schwefligsaure Doppelverbindung, die man durch kohlenensaures Natron zersetzt.

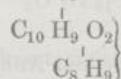
## Valeron.

Syn. Valeryl-Keton, Valeryl-Butylür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



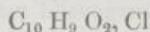
Valeron.

Klare, farblose, bewegliche, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, schmeckt brennend, ist leichter als Wasser, mischt sich damit nicht, wohl aber mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Das Valeron siedet bei 165° C., und geht mit doppelt schwefligsauren Alkalien keine Verbindungen ein.

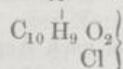
Wird neben Valeral bei der trockenen Destillation eines Gemenges von valeriansaurem Kalk und Kalkhydrat gewonnen.

## Valerylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



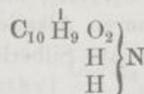
Nach der Typentheorie:



Valerylchlorür.

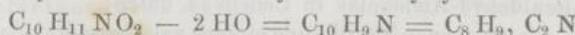
Farbloses, an der Luft rauchendes Liquidum, welches sich mit Wasser in Salzsäure und Valeriansäure umsetzt, und bei der Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf valeriansaures Natron gebildet wird.

## Valeramid.



Valeramid.

Glänzende weisse, über 100° C. schmelzende und dann sublimirende Blättchen, in Wasser leicht löslich. Gehen beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in Valeronitryl oder Butylecyanür über:

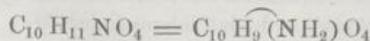


Man erhält das Valeramid durch längere Einwirkung von Ammoniak auf Valeriansäure-Aethyläther.

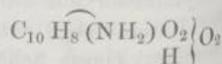
## Valerylamidosäure.

Syn. Amidovaleriansäure, Valeraminsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

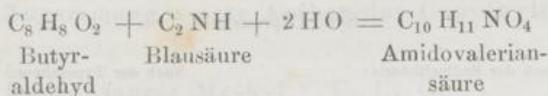
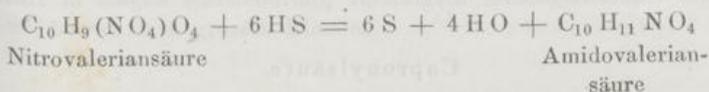
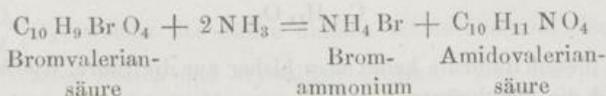


Amido-Valeriansäure.

Dieser Körper ist bisher nur einmal im Gewebe der Bauchspeicheldrüse aufgefunden, es ist wahrscheinlich, dass er sich durch Einwirkung

von Ammoniak auf Bromvaleriansäure, wenn diese einmal dargestellt sein wird, — durch Reduction der Nitrovaleriansäure durch Schwefelwasserstoff, — endlich durch Behandlung von Butyraldehyd-Ammoniak mit Cyanwasserstoffsäure und Salzsäure künstlich darstellen lassen wird.

Möglichkeit einer künstlichen Darstellung derselben.



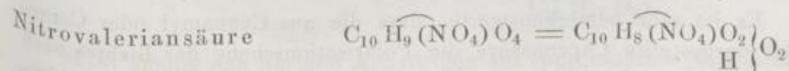
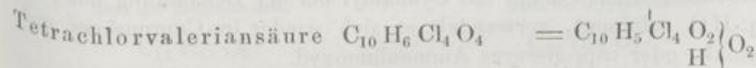
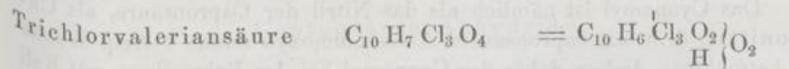
Die Amidovaleriansäure, so wie sie aus der Bauchspeicheldrüse des Ochsen dargestellt wurde, ist dem Leucin in ihren Eigenschaften sehr ähnlich. Sie stellt weisse glänzende Prismen dar, die vollkommen geruchlos sind, aber einen deutlich bitterlich-scharfen Geschmack besitzen. Beim Erhitzen sublimiren sie unter partieller Zersetzung, lösen sich in Wasser auf, ebenso, aber schwierig in kochendem Weingeist, sind aber unlöslich in Aether. Der Analogie nach zu schliessen müsste die Amidovaleriansäure bei der trockenen Destillation Butylamin geben.

Die Amidovaleriansäure verbindet sich mit Säuren zu Verbindungen, die in Wasser sehr leicht löslich sind, und an der Luft zum Theil zerfließen. Die salzsaure Verbindung krystallisirt schwierig in feinen Nadeln, die salpetersaure Verbindung in breiten Blättern.

Die Verbindungen der Amidovaleriansäure mit Basen sind nicht studirt.

Bei späteren Versuchen, die Amidovaleriansäure aus dem Gewebe der Bauchspeicheldrüse darzustellen, konnte dieselbe nicht mehr erhalten werden.

Von Substitutionsproducten der Valerylreihe sind ausser den nachstehenden:



weitere nicht dargestellt.

Substitutionsderivate der Valerylreihe.



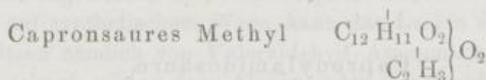
Capronsäure Salze.

Die Capronsäure bildet Salze von der allgemeinen Formel:  $C_{12}H_{11}O_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ M \end{matrix} \right\}$ , welche der Säure ähnlich schmecken und riechen, und meist in Wasser löslich und krystallisirbar sind. Das Barytsalz krystallisirt in langen büschelförmig vereinigten seidenglänzenden Nadeln, das Silbersalz in grossen Blättern.

Capron-  
säure  
Salze.

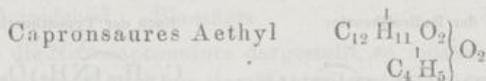
Zusammengesetzte Aether des Capronyls.

Ester des  
Capronyls.



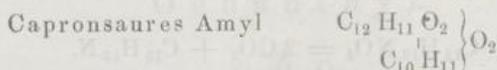
Capron-  
säures  
Methyl,  
Aethyl und  
Amyl.

Bei 150° C. siedende Flüssigkeit, leichter als Wasser.



Dem Buttersäureäther ähnlich riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und bei 162° C. siedend.

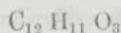
Diese beiden Esterarten werden durch Destillation von Capronsäure oder capronsäuren Salzen mit Methyl- und Aethylalkohol und Schwefelsäure gewonnen.



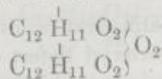
Farblose, bei 211° C. siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Wird als secundäres Zersetzungs- und Nebenproduct beim Kochen des Cyanamyls mit Kali erhalten.

Capronsäure-Anhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



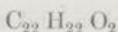
Wird analog den übrigen Anhydriden aus capronsäurem Natron und Phosphoroxchlorid dargestellt, und ist eine vollkommen neutrale, nach Cocosnussöl riechende Flüssigkeit, die auf Wasser schwimmt, sich damit aber sehr bald in Capronsäure verwandelt, und daher sauer wird.

Capron-  
säure-  
Anhydrid.

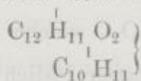
Capron.

Syn. Capronyl-Keton, Capronyl-Amylür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Capron.

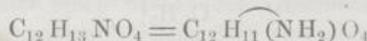
Farblose ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, leichter, als Wasser und darin unlöslich, löslich in Alkohol und Aether, und bei 165° C. siedend. Von concentrirter Schwefelsäure wird es schon in der Kälte zersetzt.

Wird bei der trocknen Destillation des capronsauren Baryts erhalten. Wahrscheinlich bildet sich dabei auch Capronal (Capronylaldehyd).

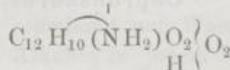
Capronylamidosaure.

Syn. Amidocapronsaure, Capronaminsäure. Leucin.

Nach der Radicaltheorie:

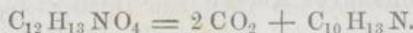


Nach der Typentheorie:



Leucin.

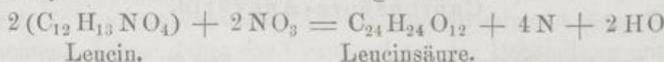
Perlmutterglänzende schneeweiße Blättchen und Schüppchen, welche sich fettig anfühlen, und geschmack- und geruchlos sind. Unter dem Mikroskop erscheint das Leucin unter der Form feiner concentrisch gruppirter, zuweilen kugelige Massen darstellender Nadeln. Bis auf 170° C. erhitzt sublimirt das Leucin, und gibt bei der trocknen Destillation Amylamin:



gibt bei der trocknen Destillation Amylamin;

Das Leucin ist in Wasser löslich, unlöslich aber in kaltem Alkohol und Aether. In kochendem Alkohol und Weingeist löst es sich auf, fällt aber beim Erkalten der Flüssigkeit grösstentheils wieder heraus. Das Leucin ist leichter als Wasser, und seine Lösungen sind vollkommen neutral. Bei der Behandlung mit salpetriger Säure liefert das Leucin die der Glycin- und Milchsäure homologe Leucinsäure:

mit salpetriger Säure Leucinsäure;



Mit Kalihydrat erhitzt, verwandelt es sich in valeriansaures Kali. mit Bleisuperoxyd liefert es Butyraldehyd und Valeronitril.

verbindet sich mit Säuren und mit Metalloxyden.

Das Leucin verbindet sich wie die Amidosauren überhaupt mit Säuren und mit Basen.

Die Verbindungen mit Säuren sind in Wasser löslich und krystallisirbar, die salzsaure Verbindung gibt mit Platinchlorid ein Platindoppelsalz.

Von den Verbindungen mit Basen sind die Kupfer-, die Quecksilber- und die Bleiverbindung dargestellt.

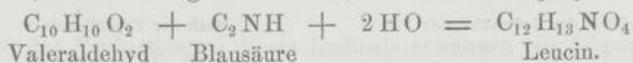
Vorkommen und Bildung. Das Leucin ist ein für die Thierphysiologie sehr wichtiger Körper. Es findet sich nämlich im Thierorganismus sehr verbreitet als Bestandtheil der meisten parenchymatösen Drüsen-säfte; namentlich wurde es in der Leber, Milz, der Bauchspeicheldrüse (hier neben Amidovaleriansäure), den Nieren, der Thymusdrüse, den Lungen, dem Gehirn, ferner im Harn, dagegen nicht im Blute und im Muskelsafte gefunden. Es ist sein Vorkommen an den Heerden des Stoffwechsels um so bemerkenswerther, als es auch künstlich aus den Albuminaten, den Hauptbestandtheilen des Blutes und der Gewebe, durch Behandlung derselben mit Alkalien, mit Säuren, und bei ihrer Fäulnis gebildet wird. Dadurch wird es wahrscheinlich, dass das Leucin eines der Producte der regressiven Stoffmetamorphose des Thierorganismus sei.

Vorkommen und Bildung.

Ist im Thierkörper sehr verbreitet.

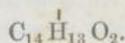
Auch auf synthetischem Wege kann das Leucin dargestellt werden; durch Erhitzen nämlich von Valeraldehyd-Ammoniak mit Salzsäure und Blausäure, sonach analog dem Alanin, oder der Amidopropionsäure:

Künstliche Darstellung desselben.



Wäre die Nitrocapronsäure dargestellt, so müsste man aus ihr durch Schwefelwasserstoff, und aus der Monochloreapronsäure durch Ammoniak Leucin darstellen können. Im Thierorganismus und bei der Zersetzung der Albuminate wird das Leucin häufig von Tyrosin begleitet, welches wir weiter unten besprechen werden.

## O e n a n t h y l.

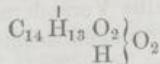
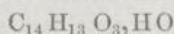


Von diesem Säureradicale, dessen correspondirendes Alkoholradical fehlt, ist der Aldehyd, die Säure, das Anhydrid und das Amid dargestellt.

### Oenanthylsäure.

Nach der Radicaltheorie:

Nach der Typentheorie:



Farblose, aromatisch riechende ölige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, darauf schwimmend, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Siedet bei 212° C., wobei aber ein Theil bereits zersetzt wird. Auch in Salpetersäure ist die Oenanthylsäure in der Kälte ohne Zersetzung löslich.

Oenanthylsäure.

Die Oenanthylsäure erhält man durch Oxydation des Oenanthaldehyd-

248 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradical-  
hyds, des Ricinusöls, der Oelsäure, des Wachses, und verschiedener  
Fette mittelst Salpetersäure.

Oenan-  
thylsaure  
Salze. Die önanthylsauren Salze verhalten sich im Allgemeinen denen  
der anderen flüchtigen fetten Säuren ähnlich; die Salze der Alkalien sind  
in Wasser löslich, die der alkalischen Erden schwer löslich, die der an-  
deren Metalloxyde sind unlöslich in Wasser, aber einige davon löslich in  
Alkohol. Die trockenen Salze werden von Wasser schwierig benetzt.  
Von den zusammengesetzten Aethern des Oenanthyls ist der

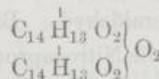
Oenan-  
thylsaures  
Aethyl. Oenanthsäure-Aethyläther:  $\left. \begin{array}{l} C_{14} H_{13} O_2 \\ C_4 H_5 \end{array} \right\} O_2$ , zu erwähnen, den man  
erhält, indem man Chlorwasserstoffgas durch eine alkoholische Lösung  
von Oenanthylsäure leitet, die Flüssigkeit mit kohlen saurem Kali neutra-  
lisirt, und dann destillirt. Das önanthylsaure Aethyl ist eine angenehm  
riechende, in der Kälte zu Krystallen erstarrende Flüssigkeit.

#### Oenanthylsäure-Anhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



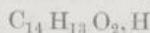
Oenan-  
thylsäure-  
Anhydrid.

Wird wie die Anhydride der ganzen Reihe durch Einwirkung von  
Phosphoroxchlorid auf önanthylsaures Natron als eine ölige, in der Kälte  
nach ranziger Butter, beim Erwärmen aromatisch riechende Flüssigkeit  
erhalten.

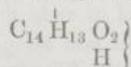
#### Oenanthylwasserstoff.

Syn. Oenanthaldehyd, Oenanthal, Oenanthol.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Oenan-  
thaldehyd.

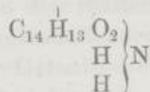
Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 0,827 specif. Gew.  
aromatischem Geruch, anfangs süßlichem, hinterher scharfem Geschmack.  
In Wasser wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich;  
in der Kälte erstarrt das Oenanthal krystallinisch und siedet bei 156° C.  
An der Luft verwandelt es sich unter Sauerstoffaufnahme in Oenanthyl-  
säure; dieselbe Veränderung erleidet es durch oxydirende Agentien. Aus  
Silberoxydlösungen scheidet es beim Erwärmen metallisches Silber aus.  
Mit Ammoniak, so wie mit sauren schwefligsauren Alkalien bildet es  
krystallisirende Doppelverbindungen.

Der Oenanthaldehyd wird neben anderen Producten bei der trockenen  
Destillation des Ricinusöls erhalten.

Zur Reindarstellung desselben wird das saure schwefligsaure Oenan-  
thal-Natron dargestellt und durch kohlen saures Natron zersetzt.

Capricyl  $C_{16}H_{15}O_2$ . 249

Oenanthylamid.

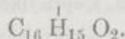


Erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf Oenanthylsäureanhydrid in perlmutterglänzenden, in siedendem Wasser löslichen Blättchen, die bei 95° C. schmelzen, und in höherer Temperatur sublimiren.

Oenanthylamid.

### Capricyl.

Syn. Capryl.

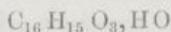


Von den Verbindungen dieses Radicals erwähnen wir folgende:

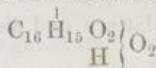
Capricylsäure.

Syn. Caprylsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Dickliche, nach Schweiss riechende Flüssigkeit, bei — 3° in Nadeln erstarrend, bei + 5° C. schmelzend, bei 238° C. siedend. In Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich.

Die Caprylsäure ist ein Bestandtheil ranziger Fette, der Butter, des Cocosnussöls, des Runkelrübenfuselöls, des Käses, und wird durch Oxydation der Oelsäure und vieler Fette mittelst Salpetersäure ebenfalls erhalten.

Die caprylsauren Salze sind im Allgemeinen schwerer löslich als die der vorhergehenden Säuren. Nur die mit alkalischer Basis sind leicht löslich in Wasser.

Caprylsäure Salze,

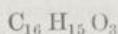
Der caprylsaure Baryt krystallisirt in feinen fettglänzenden Schüppchen. Sie bedürfen 50 Thle. kochendes Wasser zur Lösung.

Von den zusammengesetzten Aethern des Capricyls sind das caprylsaure Methyl und Aethyl dargestellt. Das caprylsaure Aethyl hat einen lieblichen Geruch nach Ananas.

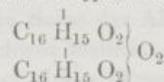
und Aetherarten.

## Caprylsäure-Anhydrid

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

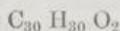
Caprylsäure-  
Anhydrid.

wird durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf caprylsauren Baryt erhalten. — Oelige, widerlich riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, bei 280° C. unter theilweiser Zersetzung siedend, bei starker Abkühlung fest werdend. Mit Wasser kann dieses Anhydrid gekocht werden, ohne in Caprylsäure überzugehen, an feuchter Luft dagegen oder in Berührung mit Alkalien findet dieser Uebergang statt.

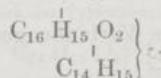
## Caprylon

Syn. Capricylketon

Nach der Radicaltheorie:

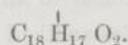


Nach der Typentheorie:



Caprylon, wird durch trockene Destillation des caprylsauren Baryts mit Kalkhydrat erhalten. Feste, wachsähnliche, krystallinische Masse, geschmack- und nahezu geruchlos. Unlöslich in Wasser, darauf schwimmend, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Schmilzt bei 40° C., erstarrt bei 38° C. in Krystallblättern und siedet bei 178° C.

## Pelargyl.

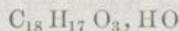


Auch von diesem Radical sind nur wenige Verbindungen dargestellt, nämlich:

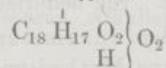
## Pelargylsäure.

Syn. Pelargonsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Pelargon-  
säure.

Oelartige Flüssigkeit, in der Kälte krystallinisch erstarrend, und bei 260° C. siedend. In Wasser ist die Pelargonsäure so gut wie unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Aether.

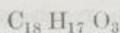
Die Salze und Aether der Pelargonsäure sind noch wenig studirt, von ersteren sind nur die der Alkalien in Wasser löslich.

Die Pelargonsäure ist in den Blättern von *Pelargonium roseum*, Vorkommen. einer unter dem Namen „rosenduftender Kranichschnabel“ bekannten Pflanze aus der Familie der Geraniaceae enthalten, und entsteht durch Oxydation der Oelsäure und vieler Fette mit Salpetersäure.

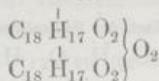
Auch bei der Behandlung des Rautenöls mit Salpetersäure tritt sie neben Caprinsäure auf.

Pelargonsäure-Anhydrid

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

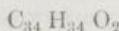


wird wie die übrigen Anhydride der Reihe dargestellt, und verhält sich dem Caprylsäure-Anhydrid sehr ähnlich. Pelargonsäure-Anhydrid.

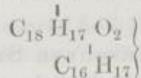
Pelargon

Syn. Pelargyl-Keton

Nach der Radicaltheorie:



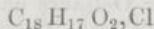
Nach der Typentheorie:



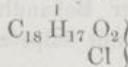
wird bei der trockenen Destillation des pelargonsauren Baryts als kry- Pelargon. stallinische Masse erhalten, welche aus Aether umkrystallisirt, grosse glänzende Krystallblätter darstellt.

Pelargylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:

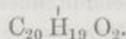


Nach der Typentheorie:



An der Luft rauchende und stechend riechende Flüssigkeit, schwerer Pelargylchlorür. als Wasser, bei 220° C. siedend, und mit Alkohol in pelargonsaures Aethyl sich verwandelnd. Wird durch Behandlung von Pelargonsäure mit Phosphorchlorid erhalten.

C a p r i n y l.

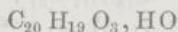


Von den Verbindungen dieses Radicals sind bis jetzt nur wenige dargestellt, nämlich:

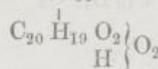
Caprinsäure.

Syn. Caprinsäure, Butylsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Caprin-  
säure.

Die Caprinsäure ist eine weisse krystallinische Masse von schwachem Schweiss- oder Bocksgeruch, die bei 27° C. schmilzt, sich mit Wasserdämpfen bei der Destillation in wenig erheblicher Menge verflüchtigt, für sich aber erst bei 267° C. unter theilweiser Zersetzung destillirt. Die Caprinsäure ist in Wasser schwer löslich, schwimmt auf demselben, leicht löslich in Alkohol und Aether, und bildet mit Basen die

Caprinsäuren Salze. Von diesen sind nur die mit Alkalien in Wasser leicht löslich. Der caprinsäure Baryt krystallisirt in feinen fettglänzenden Nadeln oder Schüppchen, und löst sich in kochendem Wasser und Alkohol.

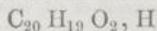
Vorkom-  
men und  
Bildung.

Vorkommen und Bildung. Die Caprinsäure ist ein Bestandtheil der Butter der Kuh- und Ziegenmilch, des Cocosnussöls, des Leberthrans, des Fuselöls der schottischen Branntweimbrennereien, und des Fuselöls des aus Rübenmelasse gewonnenen Branntweins. Sie bildet sich bei der Behandlung des Rautenöls, der Oelsäure und der Choroildinsäure mit Salpetersäure.

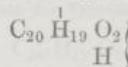
Caprinylwasserstoff.

Syn. Caprinaldehyd, Caprinaldehyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Caprin-  
aldehyd.

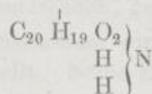
Dieser Aldehyd bildet nach den Untersuchungen mehrerer Chemiker den Hauptbestandtheil des flüchtigen Rautenöls, welches durch Destillation der Gartenraute: *Ruta graveolens*, mit Wasser erhalten wird.

Das gereinigte Rautenöl ist eine widrig nach Rauten riechende ölige Flüssigkeit von 0,83 specif. Gewicht. Bei  $-2^{\circ}C$ . krystallisirt es in glänzenden Blättchen, und bei  $228^{\circ}C$ . siedet es. Rautenöl.  
Oleum  
rutae.

Es verhält sich wie der Aldehyd der Caprinsäure. Mit Ammoniak und doppelt schwefligsauren Alkalien vereinigt es sich zu krystallisirenden Doppelverbindungen, durch verdünnte Salpetersäure wird es in Caprinsäure verwandelt. Bei Anwendung concentrirterer Salpetersäure treten neben der Caprinsäure auch noch Pelargonsäure und niedrigere Glieder der homologen Säurereihe auf. Aus Silberlösungen scheidet das Rautenöl metallisches Silber als Spiegel aus.

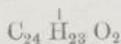
Nach neueren Untersuchungen ist es wieder in Frage gestellt, ob das Rautenöl wirklich Caprynaldehyd enthalte, es soll vielmehr das Aldehyd  $C_{22}H_{22}O_2$ , die Wasserstoffverbindung des bisher noch fehlenden Säureradicals  $C_{22}H_{21}O_2$  enthalten, neben diesem aber eine geringe Menge des Laurinaldehyds:  $C_{24}H_{24}O_2$ .

Caprynamid



wird durch Einwirkung von Ammoniak auf caprinsaures Aethyl in silberglänzenden, unter  $100^{\circ}C$ . schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol leicht löslichen Blättchen erhalten. Caprynamid.

L a u r y l

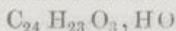


ist das Radical der Laurinsäure.

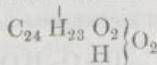
Laurylsäure.

Syn. Laurinsäure, Laurostearinsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Die Laurinsäure ist das erste Glied aus der Reihe der festen fetten Säuren, oder eigentlichen Fettsäuren, deren allgemeine Charaktere bereits S. 199 aufgezählt sind. Laurin-  
säure.

Die Laurin- oder Laurostearinsäure bildet schuppig krystallinische

254 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicalc.

Massen, oder aus Alkohol krystallisirt, spiessige, nadelförmige Krystalle. Sie schmilzt bei 43,6° C., ist geschmack- und geruchlos, leichter als Wasser, unlöslich darin, löslich aber in Alkohol und Aether.

Ihre Salze sind mit Ausnahme der mit alkalischer Basis in Wasser unlöslich, in Alkohol aber zum Theil löslich.

Das laurinsaure Aethyl:  $C_{24} \overset{1}{H}_{23} O_2 \left. \vphantom{C_{24} \overset{1}{H}_{23} O_2} \right\} O_2$ , welches man erhält,

indem man durch die alkoholische Lösung der Laurinsäure Chlorwasserstoffgas leitet, und hierauf den Aether mit Wasser fällt, ist ein dickliches, angenehm obstartig riechendes Oel, bei 269° C. siedend.

Vorkommen.

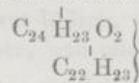
Die Laurinsäure ist als Glycerid ein Bestandtheil des Fettes verschiedener Lorbeerarten: Laurostearin, namentlich der Früchte der Lorbeeren, ferner der Pichurimbohnen, *Fabae Pichurim minores* (von *Ocotea pichury minor Mart.*), daher der Name Pichurimtalgsäure für Laurinsäure, — des Cocosnussöls und des Wallraths.

### Lauron.

Nach der Radicaltheorie:



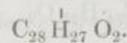
Nach der Typentheorie:



Lauron.

Wird durch trockene Destillation des laurinsauren Kalks in Gestalt von glänzenden, bei 66° C. schmelzenden, in Weingeist löslichen Blättchen erhalten.

### M y r i s t y l.

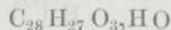


Von diesem Radical sind die Säure, das Anhydrid und das Keton bekannt.

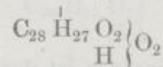
### Myristylsäure.

Syn. Myristinsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie



Myristinsäure.

Schneeweisse, krystallinische, bei 48° — 49° C. schmelzende Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Bei der Destillation geht ein Theil der Säure unzersetzt über.

Myristyl  $C_{28}H_{27}O_2$ . — Palmityl  $C_{32}H_{31}O_2$ . 255

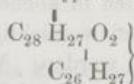
Von den Salzen der Myristinsäure gilt das von den laurinsäuren Salzen Gesagte. Der Myristinsäure-Aethyläther:  $\left. \begin{matrix} C_{28}H_{27}O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix} \right\} O_2$  auf analoge Weise wie das laurinsäure Aethyl erhalten, krystallisirt aus Alkohol in grossen, harten Krystallen, die leicht schmelzbar sind. Die Myristinsäure ist als Glycerid ein Bestandtheil des Fettes der Früchte von *Myristica moschata*, der Muskatbutter, ausserdem ist sie im Wallrath, im Cocosnussöl und im Fett der Insectengattung *Coccus* enthalten. Auch ein Bestandtheil der Kuhbutter wäre sie nach Einigen.

### Myriston.

Nach der Radicaltheorie:



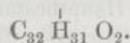
Nach der Typentheorie:



Wird aus myristinsäurem Kalk bei der trockenen Destillation desselben Myriston. in glänzenden, bei 75° C. schmelzenden, geruchlosen Blättchen erhalten.

Das Anhydrid der Myristinsäure wird in ähnlicher Weise wie die Anhydride überhaupt dargestellt. Seine Eigenschaften weichen von denen der Säure wenig ab.

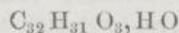
### P a l m i t y l.



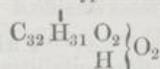
Von diesem Radicale sind die Säure, der Aldehyd und das Keton bekannt.

### Palmitinsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Die Palmitinsäure stellt schöne weisse, büschelförmig vereinigte, Palmitin- säure. sich fettig anfühlende, geruch- und geschmacklose Nadeln dar, schmilzt bei 62° C., und erstarrt beim Erkalten in der Form zusammengeschäufte, krystallinischer Schuppen. In Wasser, auf dem sie schwimmt, ist sie unlöslich, löslich dagegen in kochendem Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren deutlich sauer. Bei vorsichtigem Erhitzen können kleine Quantitäten unzersetzt verflüchtigt werden.

Die Salze der Palmitinsäure gleichen denen der übrigen Fettsäuren. Die palmitinsäuren Alkalien sind in Wasser löslich, werden aber

256 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicalc. durch einen Ueberschuss von Wasser in Alkali und sich ausscheidende saure Salze zerlegt. Auch durch Kochsalz werden die palmitinsäuren Alkalien aus der Lösung ausgeschieden.

Von den Aethern der Palmitinsäure ist das palmitinsäure Aethyl, Amyl und Cetyl dargestellt. Das palmitinsäure Cetyl, Pal-

Palmitin-  
säure-  
Cetyl-  
äther  
ist der  
Hauptbe-  
standtheil  
des Wall-  
rathes.

mitinsäure-Cetyläther:  $\left. \begin{array}{l} C_{32}H_{31}O_2 \\ C_{32}H_{33} \end{array} \right\} O_2$ , ist der Hauptbestandtheil

des Wallrathes, *Sperma Ceti*, aus dem er durch wiederholtes Umkrystallisiren des käuflichen Wallraths rein erhalten werden kann. Auch im Fett der Delphine soll er vorkommen. Der Palmitinsäure-Cetyläther, auch wohl Cetin genannt, stellt weisse, glänzende, geruch- und geschmacklose Blättchen dar, die bei 53° C. schmelzen. In Wasser ist er unlöslich, löslich in kochendem Alkohol, in Aether, Terpentinöl und fetten Oelen. Bei vorsichtigem Erhitzen und Luftabschluss kann er unzersetzt destillirt werden. Weingeistiges Kali zerlegt ihn leicht in palmitinsäures Kali und Cetylalkohol.

Vorkom-  
men der  
Palmitin-  
säure.

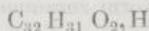
Vorkommen der Palmitinsäure. Als Glycerid ist die Palmitinsäure ein Bestandtheil fast aller Fette, und namentlich ein vorwiegendes Bestandtheil der festweichen, salbenartigen und überhaupt der thierischen Fette, so des Menschen- und Schweinefettes, der Kuhbutter, des Hammeltalgs u. s. w., als freie Palmitinsäure ist sie in altem Palmöl, dem pomeranzengelben, butterartigen Fett aus den grünen Schalen von *Avoira Elais* oder *Elais Guianensis* aufgefunden, als Palmitinsäure-Cetyläther bildet sie den Hauptbestandtheil des Wallrathes, und als Palmitinsäure-Myricyläther den Hauptbestandtheil des Bienenwachses. Aus dem Cetylalkohol, dessen correspondirende Säure sie ist, wird sie durch Erhitzen mit Natronkalk, aus der Oelsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat erhalten.

Die in älteren Lehrbüchern als Cetyl- oder Cetinsäure aufgeführte Säure ist mit der Palmitinsäure identisch, die Margarinsäure aber als ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure erkannt.

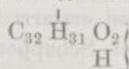
### Palmitylwasserstoff.

Syn. Palmitylaldehyd.

Nach der Radicaltheorie:

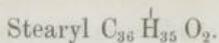


Nach der Typentheorie:



Palmityl-  
aldehyd.

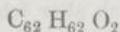
Weisse, bei 52° C. schmelzende, bei 50° C. wieder erstarrende, geschmack- und geruchlose, krystallinische Masse. Wird durch Behandlung des Cetylalkohols mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure dargestellt.



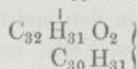
257

## Palmiton.

Nach der Radicaltheorie:

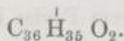


Nach der Typentheorie:



Kleine farblose Blättchen, in Weingeist löslich. Wird wie die übrigen Ketone durch trockene Destillation des palmitinsäuren Kalks dargestellt.

## S t e a r y l.

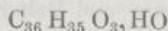


Von den Verbindungen dieses Säureradicals kennt man bis jetzt genauer nur die

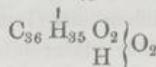
## Stearylsäure.

Syn. Stearinsäure, Talgsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Die Stearinsäure stellt eine farblose, glänzende, geschmack- und geruchlose, krystallinische Masse, oder aus heissem Alkohol krystallisirt, silberglänzende, weisse Blättchen und Schuppen dar. Die Stearinsäure schmilzt bei 69,2° C. und erstarrt zu einer wachsartigen krystallinischen Masse. Sie ist unlöslich in Wasser, leichter wie dieses, löslich in Alkohol und Aether, und röthet in ihren Lösungen Lackmus stark. Kleine Mengen davon können bei Luftabschluss unzersetzt destillirt werden.

Stearin-  
säure.

Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich die Stearinsäure in Palmitinsäure, Palmiton und einen öligen Kohlenwasserstoff. Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie in mehrere niedrigere Glieder der homologen Säurereihe verwandelt. Bei der Destillation mit Kalk gibt sie das wenig studirte Stearon.

Von den stearinsäuren Salzen sind nur die stearinsäuren Alkalien in Wasser löslich, die Lösungen schäumen, und werden durch viel Wasser in sich ausscheidende saure Salze und in gelöst bleibendes freies Alkali zerlegt. Auch in Weingeist sind die Alkalisalze löslich. Gegen Kochsalz verhalten sich die wässerigen Lösungen wie die der palmitinsäuren Alkalien. Die stearinsäuren Alkalien sind Hauptbestandtheile unserer Seifen, von denen weiter unten ausführlicher die Rede sein wird.

Stearin-  
saure  
Salze.

Die Aether der Stearinsäure werden so wie die der Palmitin-

Aether der  
Stearin-  
säure

258 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradical-  
säure dargestellt. Es sind feste krystallinische, leicht schmelzbare Sub-  
stanzen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Vorkommen der Stearinsäure. Als Glycerid kommt die Stearinsäure in den meisten Fetten vor, namentlich aber fehlt sie in keinem thierischen Fette, und macht sogar den vorwiegenden Bestandtheil der Talgarten der Pflanzenfresser, insbesondere des Hammelstalgs aus; daher der Name Talgsäure. Je reicher ein Fett an Talgsäure, desto fester ist es, und je mehr darin die Talgsäure gegenüber der Palmitinsäure und Oelsäure zurücktritt, desto weicher oder flüssiger ist es.

Anwen-  
dung zu  
den Stear-  
inkerzen.

Die Stearinsäure wird technisch angewandt. Unsere Stearinkerzen bestehen aus Stearinsäure, und es gründet sich ihre Anwendung zu Kerzen darauf, dass sie ein Material darstellt, welches alle Vorzüge des Wachses bei viel niedrigerem Preise in sich vereinigt.

Stearin-  
kerzen-  
fabrika-  
tion.

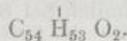
In den Stearinkerzen-Fabriken wird die Stearinsäure im Grossen aus Hammelstalg dargestellt. Zu diesem Behufe werden Hammelstalg oder harte Talgsorten überhaupt mit Kalkmilch verseift, die erhaltene Kalkseife: die Kalksalze der im Talg enthaltenen fetten Säuren, mit Schwefelsäure zersetzt, und die so abgeschiedenen Säuren, ein Gemenge von Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure, eine gelbe halb feste Masse darstellend, unter die hydraulische Presse zwischen erwärmte Platten gebracht, um die flüssige Oelsäure zu entfernen. Die ausgepresste Masse im Wesentlichen ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure mit Vorwiegen der ersteren, wird mit Wachs versetzt umgeschmolzen und stellt nun das zur Kerzenfabrikation geeignete Material dar. Es wird geschmolzen in die Kerzenformen gegossen. Den Glanz gibt man den Kerzen durch Ueberfahren mit einem in Weingeist getauchten Lappen. Bevor man der Stearinmasse einen Zusatz von Wachs gab, hat man, um den gleichen Zweck zu erreichen, nämlich zu verhindern, dass die Masse nach dem Schmelzen grob krystallinisch erstarre, etwas Arsenik zugesetzt, ein Umstand, der in sanitäts-polizeilicher Hinsicht erwähnenswerth ist.

Die Margarinsäure der älteren Lehrbücher ist ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure. Derartige Gemenge haben einen niedrigeren Schmelzpunkt wie die Stearinsäure, ja unter Umständen liegt der Schmelzpunkt selbst unter dem der Palmitinsäure. Bekanntlich findet bei den Metalllegirungen etwas Aehnliches statt.

Bassin-  
und  
Stearo-  
phansäure  
sind mit  
der  
Stearin-  
säure  
identisch.

Die aus dem Bassiaöl, dem durch Auspressen gewonnenen Oel der Samen von *Bassia latifolia*, eines am Himalaya wachsenden Baumes dargestellte Bassinsäure, so wie die aus den Kockelskörnern dargestellte Stearophansäure sind mit der Stearinsäure identisch.

C e r o t y l

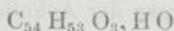


Ist das Radical der

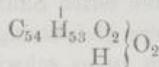
Cerotylsäure.

Syn. Cerotinsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



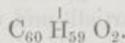
Weisse, wachsartige, krystallinische, bei 78° C. schmelzende Masse, bei Luftabschluss und vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung destillirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol und in Aether. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich in feinen Körnern aus. Von den Salzen und Estern dieser Säure gilt alles von den entsprechenden Verbindungen der Stearinsäure Gesagte.

Diese Säure im freien Zustande macht den in Weingeist löslichen Theil des Bienenwachses aus, und ist in Verbindung mit Ceryl als Cerotinsäure-Ceryläther ein Bestandtheil des chinesischen Wachses. Aus dem Cerotylalkohol erhält man sie durch Erhitzen mit Natronkalk:  $C_{54}H_{56}O_2 + KO, HO = C_{54}H_{53}O_3, KO + 4H$ .

Cerotin-  
säure

ist ein Be-  
standtheil  
des  
Bienen-  
wachses.

M e l i s s y l

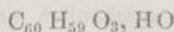


Das letzte Glied der Reihe ist das Radical der

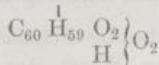
Melissylsäure.

Syn. Melissinsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Die Melissinsäure erhält man durch Erhitzen des Myricylalkohols mit Natronkalk. Letzterer aber wird aus dem Bienenwachs gewonnen, in welchem er nicht als solcher enthalten ist. Das Bienenwachs enthält namentlich unter anderen Bestandtheilen Palmitinsäure-Myricyl-

Melissin-  
säure.

260 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale

äther, der durch Kali in palmitinsaures Kali und Myricylalkohol übergeführt wird. Dieser mit Natronkalk erhitzt, geht in Melissinsäure über.

Die Melissinsäure gleicht der Cerotinsäure, hat aber einen höheren Schmelzpunkt. Sie schmilzt nämlich bei  $88^{\circ}$  C.

Ausser diesen Säuren sind noch einige andere Glieder der Reihe dargestellt, aber noch wenig studirt, so die Arachinsäure aus dem Fette der Erdnuss: *Arachis hypogaea*, und die Behensäure aus dem Behenöl, welches durch Auspressen der Behennüsse, der Samen der *Moringa* nach Behen gewonnen wird. Die Formel der Arachinsäure ist:  $C_{40}H_{40}O_4$ , die der Behensäure  $C_{44}H_{44}O_4$ .

Allgemeiner Weg zur Trennung der fetten Säuren.

Die festen fetten Säuren kommen in den Fetten nie einzeln, sondern immer mehrere gleichzeitig gemengt vor. Wegen der Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften ist es schwierig, sie von einander zu trennen und rein darzustellen. Ein Weg ihrer Trennung besteht darin, die betreffenden Fette mit Kali zu verseifen, d. h. die Säuren an Kali zu binden, und die Kalisalze durch Chlorwasserstoffsäure zu zerlegen. Die gefällten Säuren werden in Alkohol gelöst und daraus umkrystallisirt. Dabei scheiden sich als die schwerer löslichen die Säuren mit dem grössten Kohlenstoffgehalt immer zuerst aus, die Säuren mit geringerem Kohlenstoffgehalt dagegen später. Man fährt mit dem Umkrystallisiren fort, bis die Säuren einen constanten Schmelzpunkt zeigen.

Methode der partiellen Fällung.

Eine andere Methode ist die der partiellen Fällung. Die Säuren werden in Alkohol gelöst, Ammoniak bis zur Neutralisation zugesetzt, und nun ein Theil der Säuren durch eine alkoholische Lösung von essigsaurer Bittererde gefällt. Hierbei scheiden sich zuerst die Säuren von höchstem Kohlenstoffgehalt ab. Man filtrirt, fällt das Filtrat abermals mit essigsaurer Bittererde, und erhält so einen Niederschlag, welcher die Säuren von niedererem Aequivalent enthält. Diese Niederschläge löst man auf, fällt sie wieder partiell, und erhält so immer reineres Material, welches man endlich in Gestalt einer Reihe von Niederschlägen getrennt durch Salzsäure zerlegt, und die abgeschiedenen Säuren schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol bis zum constanten Schmelzpunkte reinigt.

Die Verbindungen der Alkoholradicale  $C_nH_{n+1}$  und der correspondirenden Säureradicale  $C_nH_{n-1}O_2$  bilden die vollständigsten heterologen und homologen Reihen der organischen Chemie.

Nachstehendes Schema soll nicht nur dies anschaulich machen, sondern auch den Werth der Ordnungen der Verbindungen nach solchen Reihen erläutern. Es soll dazu dienen, den Zusammenhang der einer heterologen und einer homologen Reihe angehörenden Substanzen übersichtlich zu machen und gleichzeitig zeigen, wie gerade durch diese Anordnung es möglich wird, nicht nur allein die Existenz bisher noch gan

nicht aufgefundenen Verbindungen vorherzusagen, sondern wegen der Regelmässigkeiten der Löslichkeitsverhältnisse, der chemischen Charaktere, der Siede- und Schmelzpunkte der Glieder homologer Reihen, sogar die Eigenschaften solcher noch zu entdeckenden Verbindungen im Allgemeinen zu bezeichnen. Wir nehmen in dieses Schema übrigens nur die Hauptglieder der heterologen Reihen auf. Die in einer Horizontalen liegenden Stoffe bilden die heterologen, die vertical unter einander stehenden die homologen Reihen, die Lücken sind überall angedeutet.



## Wachsarten.

Wachsarten.

Unter Wachs versteht man verschiedene, theils dem Thier- und theils dem Pflanzenreich entstammende Substanzen, welche theils Gemenge von Alkoholen und zusammengesetzten Aetherarten der höheren Glieder der festen eigentlichen Fettsäuren sind, theils aber auch freie fette Säuren enthalten. In ihrem allgemeinen Verhalten nähern sie sich den weiter unten abzuhandelnden Fetten, unterscheiden sich davon aber in ihrem chemischen Charakter wesentlich.

Allgemeine Eigenschaften.

Ihre allgemeinen Eigenschaften sind folgende: Feste oder festweiche, zum Theil ungefärbte, zum Theil gefärbte Materien, brüchig in der Kälte, in gelinder Wärme weich, knetbar, klebend, unter 100° C. schmelzend, von eigenthümlichem Glanze, leichter als Wasser, unlöslich darin, schwer oder unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in Aether. Brennbar, und mit leuchtender Flamme brennend. Sie sind nichtflüchtig, und werden, an der Luft erhitzt, zersetzt.

Wir zählen zu den Wachsarten, und führen als solche auf:

Wallrath.

Wallrath. Cetaceum. Sperma Ceti. Wird aus dem in den Höhlen der Schädelknochen verschiedener Wale (namentlich Physter- und Delphinusarten) vorkommenden Oel erhalten. Indem man dieses Oel einige Zeit an der Luft stehen lässt, scheidet sich der Wallrath aus. Durch Auspressen, Erwärmen mit verdünnter Kalilauge, und Auskochen mit Wasser wird er gereinigt.

sein wesentlichster Bestandtheil ist Palmitinsäure-Cetyläther.

Geruch- und geschmacklose, weisse, glänzende und durchscheinende krystallinisch-blätterige Masse, bei 53° C. schmelzend. Seine sonstigen Eigenschaften sind die allgemeinen der Wachsarten einerseits, und die des palmitinsäuren Cetyloxyds (siehe S. 256), seines Hauptbestandtheils andererseits. Er wird in der Pharmacie und zur Fabrication von Kerzen angewendet.

Bienenwachs, seine Bestandtheile sind Cerotinsäure und Palmitinsäure-Myricyläther.

Bienenwachs. *Cera alba et flava*. Dasselbe bildet bekanntlich die Substanz der Bienenzellen, und ist daher ein Secret der Bienen. Um es zu gewinnen, presst man den Honig aus und schmilzt den Rückstand in kochendem Wasser. Um es weiss zu erhalten, wird es an der Sonne oder durch Chlor gebleicht. Es besteht aus einem in kochendem Weingeist löslichen, und einem darin unlöslichen Theile. Ersterer besteht fast ganz aus Cerotinsäure, letzterer aus Palmitinsäure-Myricyläther. Es findet in der Technik und Pharmacie vielfache Anwendung.

Chinesisches Wachs. Ueber seinen Ursprung herrschen noch Zweifel; nach den Einen ist es pflanzlichen Ursprungs, und stammt von Rhus-Arten ab, nach den Anderen wird es von Insecten (*Coccus ceriferus*) ganz nach der Art des Bienenwachses secernirt. Eine dritte Meinung endlich geht dahin, dass es nach dem Stich einer Insectenart von verschiedenen Bäumen China's ausgeschwitzt wird. Sein Hauptbestandtheil ist Cerotinsäure-Ceryläther.

Chinesisches Wachs, enthält Cerotinsäure-Ceryläther.

Sonstige in ihrem chemischen Verhalten noch nicht näher studirte Wachsorten sind:

Sonstige Wachsorten.

Andaquiewachs. Stammt von einer Biene aus Nordamerika, und wird dort zur Bereitung von Lichten gebraucht.

Palmwachs. Durch Abschaben der Rinde von *Ceroxylon Andicola*, Schmelzen in Wasser, und Auspressen gewonnen.

Carnaubawachs. Schwitzt aus den Blättern einer in Brasilien wachsenden Palmart aus.

Zuckerrohrwachs. Aus dem Zuckerrohr gewonnen.

Chlorophyllwachs. Das Chlorophyll, den grünen Farbstoff der Blätter in den Pflanzen begleitend.

d theils  
nge von  
der der  
ren ent-  
er unten  
chemi-  
ler fest-  
ichtig in  
100° C.  
nlöslich  
Brenn-  
ig, und

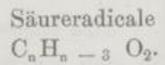
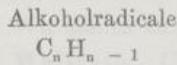
in den  
yseter-  
n diese  
ath aus-  
skochen  
einende  
nstigen  
die des  
ndtheils  
Kerzen

lich die  
Um es  
stand in  
r Sonne  
n Wein-  
besteht  
ricyl-  
endung.

Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

Zweite Reihe.

Allgemeine Formel



Allgemeine Betrachtungen.

Diese Reihe von als Radicale fungirenden Atomgruppen ist noch sehr wenig entwickelt. Diejenigen, für deren Existenz experimentelle Beweise vorliegen, sind:

Alkoholradicale:		Säureradicale:	
Acetoyl*)	$C_4 H_3$ . . . . .	—	—
Allyl	$C_6 H_5$ . . . . .	Acryl	$C_6 H_3 O_2$
Angelyl	$C_{10} H_9$ . . . . .	Angelicyl	$C_{10} H_7 O_2$
—	. . . . .	Damalyl	$C_{14} H_{11} O_2$
—	. . . . .	Hypogaeyl	$C_{32} H_{29} O_2$
—	. . . . .	Oeyl	$C_{36} H_{33} O_2$
—	. . . . .	Balaenyl	$C_{38} H_{35} O_2$
—	. . . . .	Erucyl	$C_{44} H_{41} O_2$

Wie man sieht, treten in der Reihe die Alkoholradicale gegenüber den Säureradicalen sehr zurück, und mit Ausnahme des Allyls sind selbst

\*) Dieses Radical wurde Acetyl genannt; da aber durch diese Bezeichnung eine Verwechslung mit dem Säureradical Acetyl begünstigt wird, so habe ich es mit Acetoyl bezeichnet.

diese wenigen äusserst wenig gekannt. So kennt man vom Acetoyl nur die Ammoniak- und eine Ammoniumbase, und es ist zweifelhaft, ob der der Angelicasäure entsprechende Alkohol des Radicals  $C_{10}H_9$  überhaupt nur existirt. Von dem Allyl dagegen sind zahlreiche Verbindungen welche die Hauptglieder der Alkoholreihen umfassen, dargestellt, und gerade diese Verbindungen müssen es rechtfertigen, die homologen hierher gehörigen Säureradiale der sogenannten Oelsäuregruppe als gewissen Alkoholradicalen entsprechend zu betrachten. Doch ist noch zu bemerken, dass als Radiale fungirende Atomgruppen von der Formel:  $C_n H_n - 1$ , sonach unseren fraglichen einatomigen Alkoholradicalen isomer, unter gewissen Verhältnissen dreiatomig, d. h. 3 Atomen Wasserstoff äquivalent sein können.

Die hieher gehörigen Säuren der Oelsäuregruppe sind folgende:

Acrylsäure . . . . .	$C_6 H_4 O_4$
Angelicasäure . . . . .	$C_{10} H_8 O_4$
Damalursäure . . . . .	$C_{14} H_{12} O_4$
Hypogaeasäure . . . . .	$C_{32} H_{30} O_4$
Oelsäure . . . . .	$C_{36} H_{34} O_4$
Doeglingsäure . . . . .	$C_{38} H_{36} O_4$
Erucasäure . . . . .	$C_{44} H_{42} O_4$

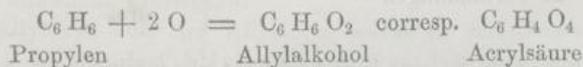
Säuren der Oelsäuregruppe.

Als Typus der Reihe wird die Oelsäure angesehen, die das beststudirte Glied derselben ist, und einen wesentlichen Bestandtheil der Fette, namentlich der flüssigen (fetten Oele) ausmacht. Die höheren Glieder der Reihe stehen überhaupt zu den Fetten in einer ähnlichen Beziehung wie die eigentlichen Fettsäuren, während die niedrigeren Glieder eine eigenthümliche Bildungsweise haben.

Allgemeiner Charakter derselben.

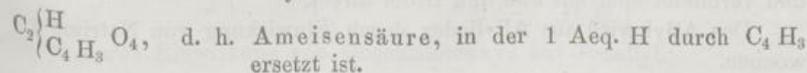
Die Säuren der Oelsäuregruppe sind theils fest, theils flüssig, und dann ölartig, die festen sind sämmtlich leicht schmelzbar, die flüssigen theils flüchtig, theils nichtflüchtig. In ihren Verbindungsverhältnissen gleichen sie den eigentlichen fetten Säuren.

Nach ihren Bildungsweisen und ihren Zersetzungen können die Säuren der Oelsäuregruppe betrachtet werden als die correspondirenden Säuren einer Classe von Alkoholen, die sich aus dem ölbildenden Gase polymeren Kohlenwasserstoffen durch Aufnahme von 2 O bilden. So gibt

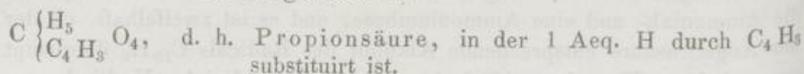


Man kann diese Säuren ferner betrachten als fette Säuren, in welchen 1 Aeq. H durch das Radical Acetoyl  $C_4 H_3$  ersetzt wäre.

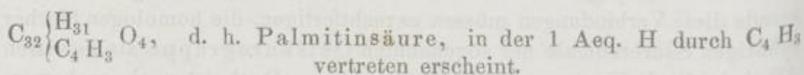
So wäre die Acrylsäure:



Die Angelicasäure:



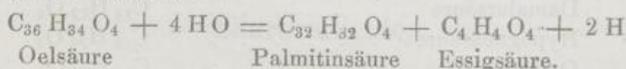
Die Oelsäure:



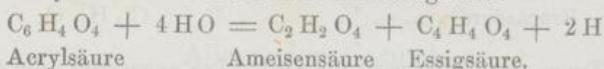
u. s. w.

Diese Anschauung findet darin eine Stütze, dass in der That bei der Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat alle hieher gehörigen Säuren in Essigsäure, die sich durch Oxydation des Radicals  $C_4 H_3$  bilden kann, und in eine Säure der Reihe der fetten Säuren unter gleichzeitigem Freiwerden von Wasserstoff spaltet.

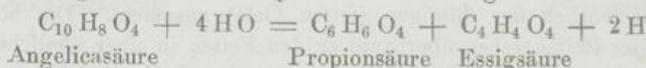
So zerfällt die Oelsäure unter Aufnahme von 4 HO in Palmitinsäure, Essigsäure und Wasserstoff:



Die Acrylsäure in Ameisensäure und Essigsäure:



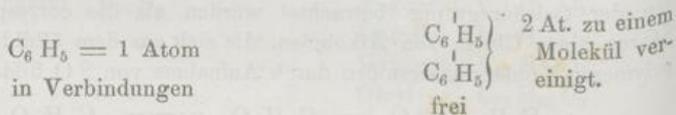
Die Angelicasäure in Propionsäure und Essigsäure:



u. s. w.

Von den Alkoholradicalen der Reihe werden wir nur das Allyl näher ins Auge zu fassen haben, von den Säuren dagegen alle wichtigeren.

### A l l y l.



Allyl.

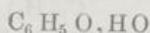
Das freie Allyl ist eine sehr flüchtige, gleichzeitig nach Aether und Meerrettig riechende Flüssigkeit, die bei 59° C. siedet, ein specif. Gew. von 0,68 zeigt, und angezündet mit leuchtender Flamme brennt. Es mischt sich mit concentrirter Schwefelsäure unter Wärmeentwicklung, und verbindet sich mit Jod und Brom direct.

Das Allyl wird aus Allyljodür durch Einwirkung von Natrium gewonnen.

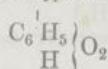
Allylalkohol.

Syn. Allyloxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, stechend riechende Flüssigkeit von geistigem brennendem Geschmack, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Der Allylalkohol siedet bei 103° C., ist sehr brennbar und brennt mit stark leuchtender Flamme.

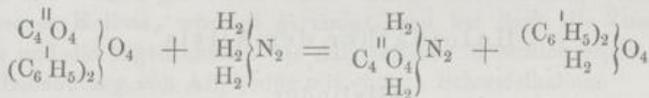
Allyl-alkohol.

Der Allylalkohol oxydirt sich mit Platinmohr in Berührung oder durch oxydirende Agentien sehr rasch zu Acrylaldehyd und Acrylsäure. Schwefelsäure verbindet sich damit zu Allylschwefelsäure. Kalium und Natrium greifen den Allylalkohol lebhaft an und geben Kalium- und Natriumallylat.

Es besitzt sonach der Allylalkohol alle wesentlichen Eigenschaften eines Alkohols.

Man erhält den Allylalkohol durch Zersetzung des Oxalsäure-Allyläthers durch Ammoniakgas, wobei neben Allylalkohol Oxamid gebildet wird.

Darstellung.



Oxalsäureallyläther

Oxamid

2 Aeq. Allylalkohol

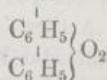
Allyläther.

Syn. Allyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, durchdringend riechende, zwischen 85° bis 88° C. siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit.

Allyläther.

Das Allyloxyd oder der Allyläther wurde in verschiedener Weise dargestellt. So aus dem Allylsulfoeyanür: dem ätherischen Senföl durch Erhitzen desselben mit Natronkalk, durch Einwirkung von Jodallyl auf Kaliumallylat:

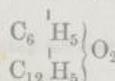
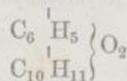
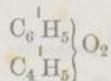


endlich durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Jodallyl.

Gemischte  
Allyläther.

Indem man Allyljodür mit Kalium-Aethylat, -Amylat, -Phenylat zusammenbringt, erhält man die gemischten Aether:

Allyläthyläther, Allylamyläther, Allylphenyläther:

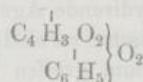
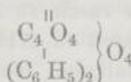
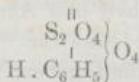


Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Allyls.

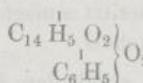
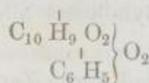
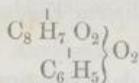
Zusammengesetzte  
Aether  
und  
Aethersäuren  
des Allyls.

Es sind mehrere dieser Verbindungen dargestellt; da sie aber vorläufig ein praktisches Interesse nicht darbieten, so wird es genügen, sie mit Angabe ihrer Formel aufzuzählen:

Allylschwefelsäure      Oxalsaures Allyl      Essigsäures Allyl



Buttersaures Allyl      Valeriansaures Allyl      Benzoësaures Allyl



Cyansaures Allyl und kohlensaures Allyl sind ebenfalls dargestellt.

Haloïdäther des Allyls.

Allyljodür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie



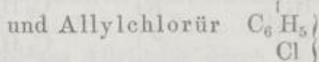
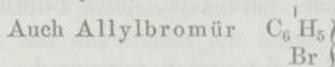
Allyl-  
jodür.

Farblose Flüssigkeit von zuerst ätherartigem, hintennach lauchartigem Geruch, bei 101° C. siedend. Unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether.

Man erhält das Allyljodür durch Behandlung des Allylalkohols mit Jodphosphor; leichter aber noch durch Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerin.

Das Allyljodür ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten übrigen Allylverbindungen, so des Allyläthers, der zusammengesetzten Allyläther und des Allyls selbst.

Allylbromür  
und  
Chlorür.



sind dargestellt, aber nur wenig studirt.

Allyl und Schwefel.

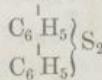
Allylsulfür.

Syn. Schwefelallyl, Flüchtiges Knoblauchöl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie



Leichtes, klares, schwach gelb gefärbtes Oel von durchdringendem Geruch nach Knoblauch. Siedet bei 140° C., schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Das Schwefelallyl verbindet sich mit Quecksilberchlorid zu einer Doppelverbindung, die wahrscheinlich aus Schwefelallyl-Schwefelquecksilber und aus Allylchlorür-Chlorquecksilber besteht. Eine ähnliche Verbindung bildet es mit Chlorplatin.

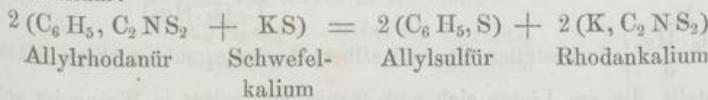
Mit salpetersaurem Silberoxyd gibt es Schwefelsilber, und eine schön krystallisirte Doppelverbindung von Allyloxyd mit salpetersaurem Silberoxyd.

Das Allylsulfür ist der Hauptbestandtheil des Knoblauchöls, welches durch Destillation der Zwiebeln des Knoblauchs: *Allium sativum*, mit Wasser gewonnen wird. Durch Rectification, zuletzt über metallisches Kalium, wird es gereinigt, und hat dann die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Allylsulfürs. Künstlich erhält man es durch Behandlung von Allyljodür mit einfach Schwefelkalium.

ist der Hauptbestandtheil des Knoblauchöls,

Das Allylsulfür oder Knoblauchöl kann auch aus dem ätherischen Senföl: Allylrhodanür, gewonnen werden, und zwar durch Destillation des letzteren mit Schwefelkalium. Es bildet sich dabei Allylsulfür und Rhodankalium:

kann auch aus dem ätherischen Senföl dargestellt werden,



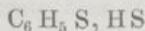
Umgekehrt kann man das Knoblauchöl in Senföl überführen, wenn man die Quecksilberverbindung des Jodallyls mit Rhodankalium erhitzt. Weiter unten werden wir das Senföl näher ins Auge fassen.

so wie auch Knoblauchöl in Senföl künstlich übergeführt werden kann.

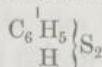
Allylmercaptan.

Syn. Allylsulhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Flüchtiges, penetrant riechendes, bei 90° C. siedendes Oel. Verhält

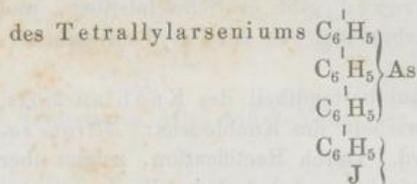
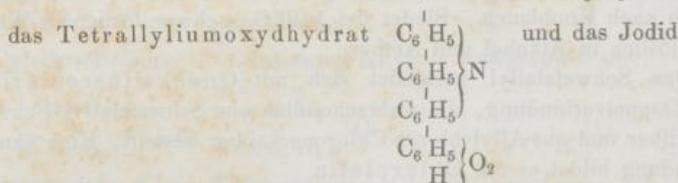
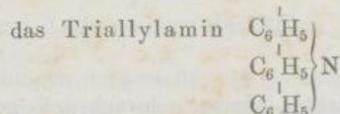
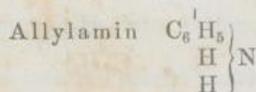
Allylmercaptan.

sich gegen Quecksilberoxyd analog allen übrigen Mercaptanen. Das Allylmercaptid stellt perlmutterglänzende Schuppen dar. Durch concentrirte Salpetersäure wird das Allylmercaptan in eine der Sulfäthylsäure analoge Säure verwandelt.

Bildet sich, indem man Allyljodür statt auf einfach Schwefelkalium auf Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium einwirken lässt.

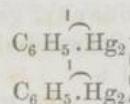
Von den Ammoniakbasen des Allyls sind das

Ammoniak- und Ammoniumbasen des Allyls.



dargestellt, aber noch wenig studirt. Diese Verbindungen sind aber besonders deshalb von vorwiegendem Interesse, weil sie die Analogie des Allyls mit den Alkoholradicalen der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{n+1}$  vollständig machen.

Dasselbe gilt vom Hydrargyrallyl

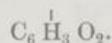


dessen Jodür

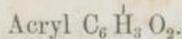
darzustellen ist, und silberglänzende, sublimirbare Blättchen darstellt, die am Lichte sich gelb färben und selbst in Weingeist schwerlöslich sind.

Den Alkoholradicalen der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{n-1}$  correspondirende Säureradicale.

A c r y l



Dieses Radical ist das dem Allyl entsprechende Säureradical. seinen Verbindungen ist nur das Aldehyd und die Säure bekannt.

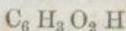


273

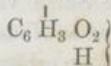
## Acrylwasserstoff.

Syn. Acrylaldehyd, Acrolein, Acrol.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Dünne, farblose, brennend schmeckende Flüssigkeit von furchtbarem Geruch, der die Augen und Schleimhäute sehr angreift. Siedet bei 52° C. und brennt mit leuchtender Flamme. Das Acrolein schwimmt auf Wasser, löst sich aber darin auf, leichter in Alkohol und Aether.

Acrylaldehyd.

Sein allgemeines Verhalten ist das eines Aldehyds. Es verharzt in verschlossenen Gefässen, rasch durch caustisches Kali, wird an der Luft, namentlich schnell in Berührung mit Platinschwarz sauer, indem es in Acrylsäure übergeht, und scheidet aus Silberlösungen, indem es zu Acrylsäure oxydirt wird, metallisches Silber in Gestalt eines die Wände des Gefässes überziehenden schönen Silberspiegels aus.

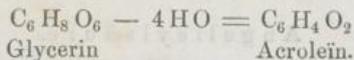
Auch durch andere oxydirende Agentien wird der Acrylaldehyd in Acrylsäure verwandelt.

Mit Ammoniak endlich scheint er sich ebenfalls verbinden zu können.

Der Acrylaldehyd entsteht aus dem Allylalkohol, indem derselbe durch Oxydationsmittel zunächst unter Verlust von 2 H in diesen Aldehyd übergeführt wird. Er bildet sich aber auch bei der trockenen Destillation aller eigentlichen Fette: Glyceride, und der widrige Geruch, welcher wahrgenommen wird, wenn Fett anbrennt, oder auf heisse Platten ausgegossen wird, rührt von der Bildung von Acrolein her.

Am leichtesten erhält man es durch Destillation von Glycerin (siehe dieses) mit Phosphorsäureanhydrid. Das Glycerin verwandelt sich dabei unter Verlust von 4 HO in Acrolein.

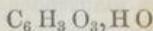
Bildet sich bei der trockenen Destillation der Fette und des Glycerins.



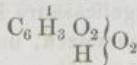
## Acrylsäure.

Syn. Acronsäure.

Nach der Radicaltheorie:



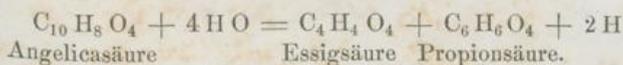
Nach der Typentheorie:



Wasserhelle Flüssigkeit von angenehm saurem Geruch und Geschmack, wenig über 100° C. siedend, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Durch Schmelzen mit Kalihydrat, und bei der Behandlung mit anderen oxydirenden Agentien geht die Acrylsäure in Ameisensäure und Essigsäure über.

Acrylsäure.



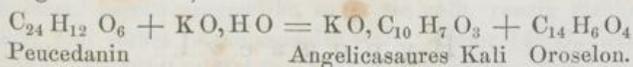


Ihre Salze sind im Allgemeinen leicht löslich. Einige verlieren beim Kochen ihrer Lösungen einen Theil der Säure.

Die Angelicasäure ist in der Wurzel von *Angelica archangelica*, der Engelwurzel enthalten, ferner in der Moschus- oder Sumbulwurzel. Auch in *Levisticum* und anderen Umbelliferen scheint sie vorzukommen. Sie entsteht bei der Behandlung des Römisch-Kamillenöls (von *Anthemis nobilis*) mit Kalihydrat, wobei sich aus dem sauerstoffhaltigen Bestandtheil dieses Oels, der wahrscheinlich der Aldehyd der Angelicasäure ist,  $C_{10}H_8O_2$ , durch Oxydation Angelicasäure bildet. Neben dem Aldehyd der Angelicasäure enthält das Römisch-Kamillenöl noch einen Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_{20}H_{16}$ , welcher beim Erhitzen des Oeles mit Kalihydrat überdestillirt, während angeliciasaurer Kali zurückbleibt.

Vorkommen und Bildung.

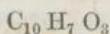
Das Peucedanin, ein krystallisirbarer Bitterstoff aus *Peucedanum officinale* und *Imperatoria ostruthium* liefert bei der Behandlung mit Kalihydrat Angelicasäure, daneben aber Oroselon.



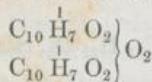
Aus der Angelicawurzel stellt man die Angelicasäure dar, indem man die Wurzel mit Kalkmilch auskocht, und die angelिकासauren Kalk enthaltende Lösung mit Schwefelsäure destillirt.

### Angelicasäure-Anhydrid

Nach der Radicaltheorie:



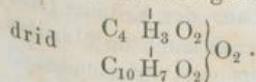
Nach der Typentheorie:



wird bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf angelिकासaures Kali erhalten. Farbloses, neutral reagirendes Oel, nicht ohne Zersetzung destillirbar. Durch Wasser wird es nur sehr allmählich in Angelicasäure verwandelt.

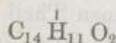
Angelicasäure-Anhydrid.

Lässt man Acetylchlorür auf angelिकासaures Natron einwirken, so erhält man ein gemischtes Anhydrid: das Acetyl-Angelicylanhydrid



Das

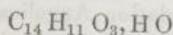
D a m a l y l



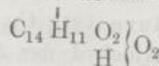
ist das Radical der wenig gekannten

Damalursäure,

Nach der Radicaltheorie:



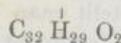
Nach der Typentheorie:



Damalursäure.

einer im Kuh-, Kälber-, Menschen- und Pferdeharn aufgefundenen öligen Säure, von der Baldriansäure ähnlichem Geruch, von stark saurer Reaction und wenig löslich in Wasser. Ihre Salze sind wohl charakterisirt und zum Theil krystallisirbar.

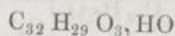
H y p o g a e y l.



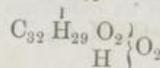
Radical, angenommen in der

Hypogaeasäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



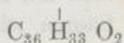
Hypogaeasäure.

Diese, früher auch Phyetölsäure genannte Säure, stellt eine farblose krystallinische Masse dar, welche schon bei 35° C. schmilzt, in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol und Aether leicht löslich ist, und an der Luft sich rasch verwandelt, indem sie gelb wird und einen ranzigen Geruch annimmt.

In ihren Verbindungen zeigt sie grosse Analogie mit der Oelsäure.

Die Hypogaeasäure ist ein Bestandtheil des aus der Erdnuss (*Arachis Hypogaea*) gewonnenen Oels, ausserdem wurde sie auch im ölartigen Fett des Kopfes des Pottwalls (*Physeter macrocephalus*) aufgefunden.

## O l e y l.

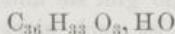


Das Radical der

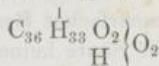
Oelsäure.

Syn. Oleinsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

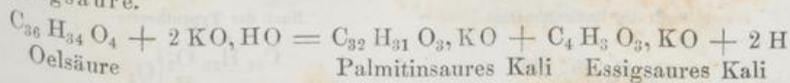


Bei einer Temperatur von über  $14^{\circ} C$ . ist die reine Oelsäure eine wasserhelle, farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit von öliger Consistenz, und sonderbarer Weise ohne alle Reaction auf Pflanzenfarben, so lange sie der Luft noch nicht ausgesetzt war. Hatte die Luft hingegen darauf bereits eingewirkt, so ist sie gelb, ranzig riechend und schmeckend, und röthet Lackmuspapier stark. Unter  $14^{\circ} C$ ., namentlich bis zu  $+4^{\circ} C$ . abgekühlt, bildet die Oelsäure eine weisse, feste krystallinische Masse, und aus Alkohol krystallisirt sie bei starker Abkühlung in langen Nadeln. In Wasser ist sie nahezu unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich.

Die Oelsäure ist eine nicht flüchtige, d. h. nicht ohne Zersetzung flüchtige Säure. Wird sie stark erhitzt, so zerfällt sie in mehrere Producte, worunter Capronsäure, Caprylsäure und Sebacylsäure.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt die Oelsäure zu salpetriger Säure. Leitet man nämlich salpetrigsäures Gas in Oelsäure, so erstarrt die ganze Masse zu einer Krystallmasse, die eine neue Säure, die Elaïdinsäure, darstellt, welche aber mit der Oelsäure isomer ist. Eine kleine Menge von salpetriger Säure reicht hin, eine grosse Masse von Oelsäure in Elaïdinsäure zu verwandeln. Der Grund dieser Erscheinung ist noch gänzlich unaufgeklärt.

Mit Salpetersäure von mittlerer Concentration erhitzt, geht die Oelsäure in Suberylsäure und ähnlich constituirte Säuren über, mit rauchender Salpetersäure in der Wärme behandelt, liefert sie sämtliche flüchtige Säuren der Reihe  $C_n H_n O_4$  von der Ameisensäure bis zur Caprinsäure. Mit Kalihydrat erhitzt, spaltet sie sich in Palmitinsäure und Essigsäure.



Die Oelsäure ist als Glycerid in den meisten Fetten und fetten Oelen des Thier- und Pflanzenreiches enthalten, namentlich aber in vor-

Vorkommen und Darstellung.

wiegender Menge in den flüssigen Fetten: den fetten Oelen, daher der Name Oelsäure. Ihre Reindarstellung ist eine sehr schwierige, da die Oelsäure an der Luft sich so leicht verändert. Gewöhnlich stellt man sie aus Mandelöl dar, welches man mit Kali verseift; die so erhaltene Lösung der Kalisalze der fetten Säuren wird mit Bleizucker gefällt, und so die Bleiverbindung dieser Säuren erhalten. Die getrockneten Bleisalze werden hierauf mit Aether behandelt, wobei das ölsaure Bleioxyd allein in Lösung geht. Nach dem Verdunsten des Aethers wird dieses mit Salzsäure zersetzt, und so Oelsäure erhalten, welche aber noch weiteren Reinigungsprocessen unterworfen werden muss.

Die sogenannten trocknenden Oele, wozu Leinöl, Mohnöl, Nussöl gehören, enthalten eine Oelsäure, welche von der soeben beschriebenen Oelsäure in mehrfacher Beziehung abweicht. So gibt sie unter Anderem mit salpetriger Säure keine Elaëdinsäure. Sie ist noch nicht genau studirt. Man hat sie Olinsäure genannt.

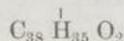
#### Oelsaure Salze.

Oelsaure Salze.

Von den ölsauren Salzen sind die mit alkalischer Basis in Wasser löslich, und zum Theil schmierig und zerfließlich. Durch viel Wasser werden sie zerlegt, indem ihnen ein Theil der Basis entzogen wird, und sie dabei in saure Salze übergehen. Die übrigen Salze sind in Wasser schwerer oder unlöslich, zum Theil krystallisirbar. Das ölsaure Bleioxyd ist in Aether löslich, und unterscheidet sich dadurch von den Bleisalzen aller eigentlichen fetten Säuren, von denen es daher auf diesem Wege auch leicht zu trennen ist. Die ölsauren Alkalien sind Bestandtheile aller Seifen, namentlich aber ist das ölsaure Natron ein Hauptbestandtheil der medicinischen Seife: *Sapo medicatus*, welche durch Verseifen von Olivenöl mit Natronlauge gewonnen wird.

Auch der Methyl- und Aethyläther der Oelsäure sind dargestellt.

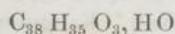
#### B a l a e n y l



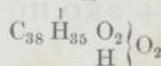
nennen wir das Radical einer noch wenig studirten Säure, der

#### Döglingsäure,

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

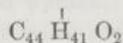


Döglingsäure.

welche in dem Thrane von *Balaena rostrata*, des Döglings der Faröer

aufgefunden wurde, und ähnlich wie die Oelsäure daraus dargestellt wird. Sie ist flüssig unter  $+ 16^{\circ} C.$ , erstarrt einige Grade über  $0^{\circ} C.$ , und löst sich leicht in Alkohol.

E r u c y l

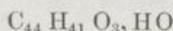


ist das letzte Glied der Reihe und in einer ebenfalls noch wenig studirten Säure angenommen, der

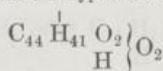
Erucasäure.

Syn. Brassicasäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

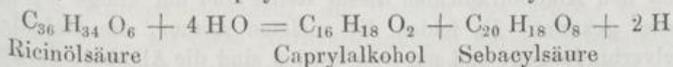


Diese Säure ist im Samen des schwarzen und weissen Senfs, und im Samen von *Brassica campestris oleifera*, respective in dem daraus gewonnenen fetten Oele, dem Rapsöl, nachgewiesen. Erucasäure.

Die Erucasäure krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln und schmilzt bei  $34^{\circ} C.$

In dem Ricinusöl ist eine der Oelsäure ähnliche Säure enthalten: die Ricinölsäure,  $C_{36}H_{33}O_5, HO$ , die sich von der Oelsäure durch ihre Zusammensetzung und namentlich auch dadurch unterscheidet, dass sie an der Luft keinen Sauerstoff aufnimmt, und bei der trocknen Destillation nicht Sebacylsäure, sondern Oenanthaldehyd und Oenanthylsäure gibt. Ricinölsäure.

Mit Kalihydrat spaltet sich diese Säure nicht, wie die der oben abgehandelten Gruppe, in zwei Säuren der Gruppe  $C_nH_nO_4$ , worunter Essigsäure, sondern in Caprylalkohol und Sebacylsäure.



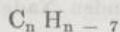
Ricinölsäure                      Caprylalkohol    Sebacylsäure

Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende  
Säureradicale.

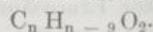
Dritte Reihe.

Allgemeine Formel:

Alkoholradicale:



Säureradicale:



Die hierher gehörigen Radicale, mehr oder weniger allgemein angenommen, sind folgende:

Alkoholradicale:	Säureradicale:
Phenyl $C_{12} H_5$ . . . . .	— — —
Benzyl $C_{14} H_7$ . . . . .	Benzoyl $C_{14} H_5 O_2$
Xylyl $C_{16} H_9$ . . . . .	Toluyll $C_{16} H_7 O_2$
Cumenyl $C_{18} H_{11}$ . . . . .	— — —
Cymyl $C_{20} H_{13}$ . . . . .	Cuminyl $C_{20} H_{11} O_2$

Allgemeine Betrachtungen.

Von den Alkoholradicalen dieser Reihe sind nur einige Verbindungen bisher gekannt. Es fehlen die meisten Aether, die Haloïd- und Schwefelverbindungen, und nur von zweien sind die Alkohole dargestellt. Ihr allgemeiner Charakter aber ebensowohl, als auch die Existenz zweier als ihre Alkohole anzusprechenden Verbindungen, endlich ihre Uebertragbarkeit in das Molekül des Ammoniaks lassen es gerechtfertigt erscheinen, sie als Alkoholradicale aufzufassen, wobei aber ausdrücklich hervorzuheben ist, dass der Typus der Beziehungen der Alkohole hier nicht in der Prägnanz auftritt, wie bei den Alkoholradicalen der Gruppe  $C_n H_{n+1}$ . Zeigt das Verhalten der hierher gehörigen Alkohole Abweichungen von dem Grundtypus derartiger Verbindungen, so ist dies auch bei ihren Aldehyden der Fall, allein die Gesetzmässigkeit in dem

relativen Atomverhältniss der die Hauptglieder der heterologen Reihen bildenden Verbindungen ist auch hier, soweit diese Verbindungen überhaupt bekannt sind, überall nachzuweisen.

Die Hydrüre der hierher gehörigen Alkoholradicale bilden eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, die bei der trockenen Destillation einiger organischer Substanzen, so namentlich der Steinkohlen, des Holzes, des Toluharzes u. s. w. erhalten werden, von denen aber einige auch bei der trockenen Destillation der Salze der hierher gehörigen Säurereihe sich bilden, während andere in gewissen ätherischen Oelen enthalten sind, und wieder andere bei der Zersetzung der Alkohole der Reihe durch Kalihydrat entstehen.

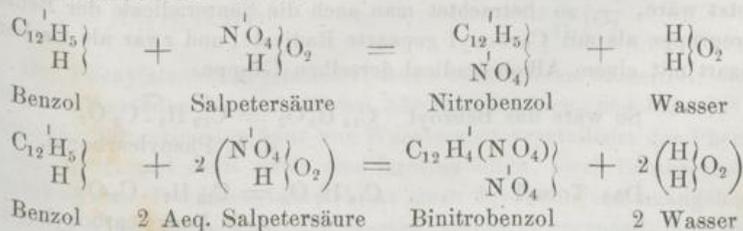
Diese in theoretischer Beziehung sehr interessanten Verbindungen dieser Reihe sind nachstehende:

Phenylwasserstoff.	Benzol	$C_{12}H_6$	oder	$C_{12} \begin{matrix} H_5 \\   \\ H \end{matrix}$
Benzylwasserstoff.	Toluol	$C_{14}H_8$	oder	$C_{14} \begin{matrix} H_7 \\   \\ H \end{matrix}$
Xylylwasserstoff.	Xylol	$C_{16}H_{10}$	oder	$C_{16} \begin{matrix} H_9 \\   \\ H \end{matrix}$
Cumenylwasserstoff.	Cumol	$C_{18}H_{12}$	oder	$C_{18} \begin{matrix} H_{11} \\   \\ H \end{matrix}$
Cymylwasserstoff.	Cymol	$C_{20}H_{14}$	oder	$C_{20} \begin{matrix} H_{13} \\   \\ H \end{matrix}$

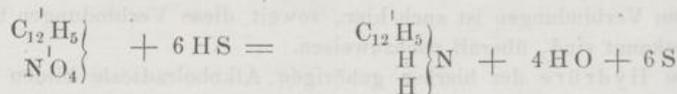
Diese Kohlenwasserstoffe sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, von öligem Beschaffenheit, krystallisiren aber schon zum Theil bei 0° C., sie haben einen gewürzhaften, zum Theil nicht unangenehmen Geruch, und lassen sich ohne Zersetzung destilliren. Sie sind ferner brennbar, und brennen mit stark leuchtender Flamme.

Mit Chlor vereinigen sie sich direct ohne Abscheidung von Salzsäure, und mit Schwefelsäure geben sie verschiedene gepaarte Säuren.

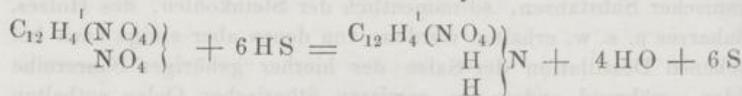
Mit Salpetersäure oder einem Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure liefern sie Nitroverbindungen, die insofern von grosser theoretischer Bedeutung sind, als diese Nitroverbindungen durch Schwefelwasserstoff in organische Basen übergehen, die die Amidbasen der hierher gehörigen Alkoholradicale sind. Z. B.:



Es gibt ferner:



Nitrobenzol Schwefelwasserstoff Phenylamin Wasser Schwefel.

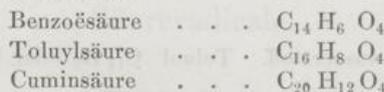


Binitrobenzol Schwefelwasserstoff Nitrophenylamin Wasser Schwefel

Säuren  
der Ben-  
zoësäure-  
gruppe.

Die Säuren der diesen Alkoholradicalen correspondirenden Säureradicale fasst man unter dem Namen der Säuren der Benzoësäuregruppe zusammen.

Es sind nur drei, nämlich:



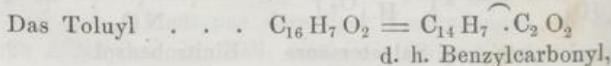
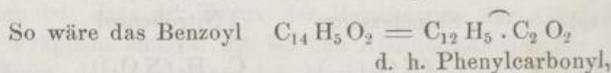
Allgemei-  
ner Cha-  
rakt-r.

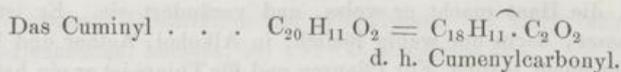
Von ihnen ist die Benzoësäure am genauesten studirt, wie denn überhaupt die Benzoylreihe, nach allen Richtungen durchforscht, unsere theoretischen Anschauungen über die Constitution organischer Verbindungen überhaupt sehr wesentlich bestimmt hat. Aus den Benzoylverbindungen wurde die Radicaltheorie, und insbesondere die Theorie sauerstoffhaltiger Radicale zuerst und consequent entwickelt, und es hat die Typentheorie in den Beziehungen der in diese Reihe gehörigen Verbindungen wesentliche Stützen gefunden.

Die hierher gehörenden Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, krystallisirbar, schmelzen in höherer Temperatur, und sublimiren unzersetzt.

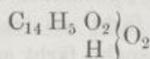
Betrach-  
tungen  
über ihre  
Constitu-  
tion.

Ebenso, wie man die Radicale der Säuren von der Formel  $C_nH_nO_4$  gestützt auf gewisse Spaltungen derselben, als gepaarte Radicale betrachtet, und zwar als Carbonyl gepaart mit einem Alkoholradical, oder auch wohl sie durch Substitution eines Aeq. Wasserstoffes durch ein Alkoholradical von der Ameisensäure ableitet, — und in ähnlicher Weise, wie man die Säuren der Oelsäuregruppe auffasst als Säuren von der Formel  $C_nH_nO_4$ , in welchen 1 Aeq. H durch das Radical Acetoyl  $C_4H_3$  ersetzt wäre, — so betrachtet man auch die Säureradicale der Benzoësäuregruppe als mit Carbonyl gepaarte Radicale, und zwar als Carbonyl gepaart mit einem Alkoholradical derselben Gruppe.

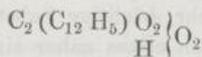




Eine andere Ansicht leitet auch diese Säuren von der Ameisensäure ab, und es wäre z. B. die Benzoëssäure:



Ameisensäure, in der der nichttypische Wasserstoff durch das Radical Phenyl vertreten wäre, daher:



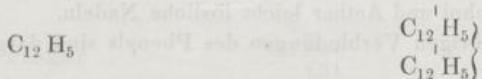
Eine eigenthümliche Beziehung haben die Säuren der Benzoëssäuregruppe zum thierischen Organismus. Benzoëssäure, Toluylsäure und Cuminsäure nämlich, dem Organismus einverleibt, nehmen darin eine stickstoffhaltige Atomgruppe auf, und verwandeln sich in stickstoffhaltige Säuren von dem Charakter der Amidosäuren oder Aminsäuren.

Verhalten  
im thierischen  
Organismus,

Durch Oxydationsmittel scheinen die Säuren der Benzoëssäuregruppe ähnlich den fetten Säuren (vergl. S. 201) in zweibasische Säuren übergeführt werden zu können, und zwar indem sie wie dort 2 Aeq. H verlieren und 4 Aeq. O aufnehmen. Es ist aber nur ein Glied dieser correspondirenden zweibasischen Säuren, die Insolinsäure, bekannt.

#### a. Alkoholradicale.

##### Phenyl.

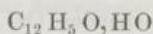


Die wichtigeren Verbindungen dieses Radicals sind folgende:

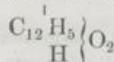
##### Phenylalkohol.

Syn. Phenylsäure, Carbonsäure, Phenol, Phenylxyhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Der Phenylalkohol krystallisirt, wenn vollkommen wasserfrei, — in farblosen glänzenden Nadeln, die bei 35° C. schmelzen, und bei 185° C. sieden; bei der geringsten Spur von Wasser aber krystallisirt der Phenylalkohol nicht, und stellt dann eine farblose ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar. Der Phenylalkohol hat einen durchdringend unangenehm kreosotähnlichen, lange haftenden Geruch, schmeckt brennend, und nicht

Phenyl-  
alkohol.

ätzend, die Haut macht er weiss, und verändert sie. Er ist schwerer als Wasser, darin nur wenig löslich, in Alkohol, Aether und Essigsäure aber sehr leicht löslich. Für Pflanzen und für Thiere ist er ein heftiges Gift, wirkt aber fäulnisswidrig auf Fleisch und dergleichen thierischen Stoffe, indem er sich mit den thierischen Substanzen chemisch zu verbinden scheint. Nach längerem Aufbewahren färbt er sich immer dunkler. Einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn färbt er dunkelblau, und wird durch Eisenoxydsalze vorübergehend violettblau gefärbt.

Der Phenylalkohol gibt mit Schwefelsäure, Chlor und Brom, mit Salpetersäure theoretisch sehr wichtige Substitutionsproducte und Derivate, auf die wir weiter unten etwas näher eingehen müssen.

Kalium und Natrium entwickeln daraus Wasserstoff, während sich Kalium- oder Natriumphenylat bildet. Ammoniak führt ihn unter gewissen Modalitäten der Einwirkung in Phenylamin über.

Der Phenylalkohol ist in kleiner Menge im Castoreum, so wie im Kuhharn und dem Harn anderer Thiere (wohl durch Zersetzung desselben entstanden) aufgefunden. In reichlicher Menge bildet er sich bei der trockenen Destillation der Steinkohlen, und wird gegenwärtig, im Grossen aus Steinkohlentheer dargestellt, unter dem Namen Kreosot in den Handel gebracht, was aber von dem aus Buchenholztheer dargestellten ächten Kreosot wesentlich verschieden ist.

Der Phenylalkohol bildet sich ferner bei der trockenen Destillation der Salicylsäure mit Baryt, des Benzoëharzes, des Harzes von *Xanthorrhoea hastilis*, der Chinasäure, gewisser benzoësauren Salze und mehrerer anderer Stoffe.

Das Kaliumphenylat  $C_{12}H_5 \left\{ \begin{matrix} | \\ K \\ | \end{matrix} O_2 \right.$  bildet farblose, zerfliessliche in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln.

Von den übrigen Verbindungen des Phenyls sind dargestellt:

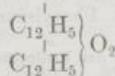
Phenyläther.

Syn. Phenylxyd.

Nach der Radicaltheorie:

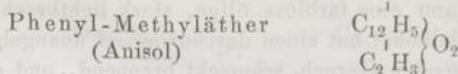


Nach der Typentheorie:



Farbloses, angenehm nach Geranium riechendes Oel, bei 260° C. siedend, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Findet sich unter den Producten der trockenen Destillation des benzoësauren Kupferoxyds.

Es sind ferner bekannt die gemischten Aether:

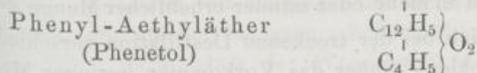


Kommt gegenwärtig als „Kreosot“ (verschieden vom ächten Kreosot) in den Handel.

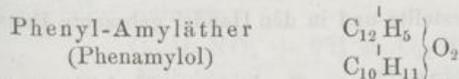
Phenyläther.

Gemischte Aether des Phenyls.

Durch trockene Destillation der Anisylsäure mit Baryt erhaltenes aromatisch-riechendes, leichtes, bei 152° C. siedendes Oel.

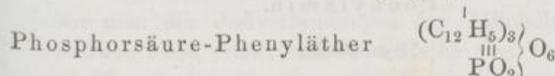
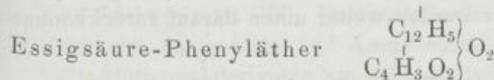


Durch trockene Destillation des äthylsalicylsauren Baryts erhaltenes angenehm riechendes Oel.

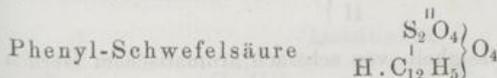


Durch Einwirkung von Jodamyl auf Kaliumphenylat erhaltenes leichtes aromatisches Oel.

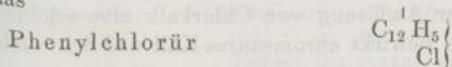
Die zusammengesetzten Aether und Aethersäuren:



Oenanthylsäure-, Caprylsäure- und Pelargonsäure-Phenyläther, und endlich



Alle diese Verbindungen haben, so theoretisch wichtig sie sind, kein unmittelbar praktisches Interesse, daher es genügt, nur ihre Existenz und Zusammensetzung zu constatiren. Von den Haloïden des Phenyls ist das



durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Phenylalkohol dargestellt. Es ist eine farblose bewegliche, eigenthümlich riechende, bei 136° C. siedende Flüssigkeit.

### Phenylwasserstoff.

Syn. Benzol, Benzin, Benzon.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Bei gewöhnlicher Temperatur farbloses, dünnflüssiges Oel, von 0,85 specif. Gew. und angenehm gewürzhaftem Geruch, wird bei 0° C. fest, schmilzt wieder bei + 5° C. und siedet zwischen 80° und 81° C. Brennbar mit helleuchtender russender Flamme, unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Methyl- und Aethylalkohol, Aether und Aceton. Ist ein

Zusammengesetzte Aether, Aethersäuren und Haloïde des Phenyls.

Phenylchlorür.

Phenylwasserstoff (Benzol).

gutes Auflösungsmittel für flüchtige und fette Oele, Camphor, Cautchouk, Guttapercha. Auch Schwefel, Phosphor, Jod, Brom, so wie einige Alkaloide werden von Benzol in mehr oder minder erheblicher Menge gelöst.

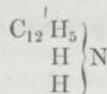
Bildung.

Das Benzol bildet sich bei der trockenen Destillation verschiedener Stoffe, — so der Steinkohlen, woher das Vorkommen geringer Mengen dampfförmigen Benzols im Leuchtgase herrührt —, der Chinasäure, der benzoësauren Salze, gewisser Fette und ätherischer Oele u. a. m. Das aus Steinkohlentheer dargestellte und in den Handel gebrachte Benzin ist noch sehr unrein.

So wie die Phenylverbindungen überhaupt zahlreiche theoretisch wichtige Substitutionsproducte und Derivate geben, so auch das Benzol. Der Wasserstoff desselben lässt sich durch Chlor, durch Untersalpetersäure vertreten, und mit wasserfreier Schwefelsäure behandelt, gibt das Benzol ebenfalls Derivate. Wir werden weiter unten darauf zurückkommen.

### Phenylamin.

Syn. Anilin



Farblose ölige Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch, die an der Luft allmählich dunkler wird, und verharzt. Es schmeckt brennend, siedet bei 182° C. und hat ein specif. Gew. von 1,028. In Wasser ist das Phenylamin wenig löslich, leicht aber in Weingeist und Aether; seine Lösungen reagiren schwach alkalisch. Die kleinste Menge von Phenylamin bewirkt in einer Auflösung von Chlorkalk eine schöne purpurviolette Färbung; ebenso bewirkt chromsaures Kali und Schwefelsäure eine blaue Färbung.

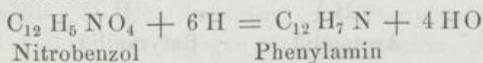
Das Phenylamin ist eine wirkliche organische Base; es verbindet sich mit Säuren zu wohlcharakterisirten, leicht krystallisirbaren, in Wasser und Alkohol löslichen Salzen; auch fällt es mehrere Metalloxyde aus ihren Salzaufösungen.

Das chlorwasserstoffsäure Phenylamin in feinen sublimirbaren Nadeln krystallisirend, gibt mit Platinchlorid eine gelbe Doppelverbindung von Phenylamin-Platinchlorid.

Auch mit Quecksilberchlorid vereinigt sich das Phenylamin zu einer leicht krystallisirbaren Doppelverbindung. Das Phenylamin bildet sich auf sehr mannigfache Weise. Man erhält es bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenylalkohol im zugeschmolzenen Rohre, bei der trockenen Destillation des Indigos und bei der Destillation dieses Stoffes und des Isatins mit Kalilauge. Auch bei der trockenen Destillation der Steinkohlen bildet sich Phenylamin, woraus sich sein Vorkommen im

Bildung  
des Phenylamins.

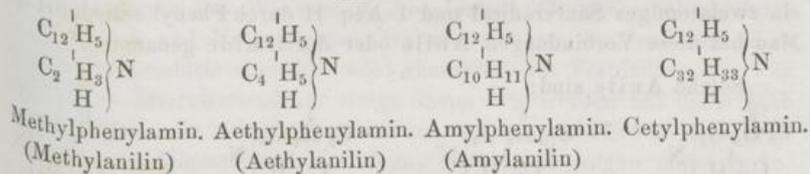
Steinkohlentheer erklärt. Am einfachsten gewinnt man es durch Behandlung des Nitrobenzols mit reducirenden Agentien, indem man es mit Schwefelwasserstoff, mit Salzsäure und Zink, oder noch besser mit Eisenfeile und concentrirter Essigsäure behandelt. Die Einwirkung besteht in allen Fällen darin, dass der Wasserstoff, der hierbei als reducirendes Agens in Wirkung tritt, dem Nitrobenzol seinen Sauerstoff entzieht, damit Wasser bildend, während zwei weitere Aequivalente H in die Verbindung selbst eintreten.



Das Phenylamin ist einer der wichtigsten Körper für die Theorie in der organischen Chemie geworden, und namentlich ist durch das Studium dieser Base die Constitution der organischen Basen überhaupt in das hellste Licht gesetzt. Die Uebertragbarkeit organischer Radicale in das Molekül des Ammoniaks und Ammoniums ist grade an dem Phenyl und seinen Ammoniakderivaten am schlagendsten nachgewiesen.

Indem man die Jodverbindungen der Alkoholradicale auf Phenylamin einwirken lässt, erhält man eine Reihe von Imid- und Nitrilbasen, indem im Phenylamin das eine von den beiden typischen Wasserstoffäquivalenten, oder beide durch Alkoholradicale substituirt sind; so leiten sich vom Phenylamin ab die

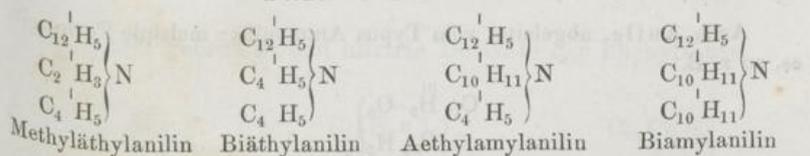
Imidbasen.



Das Phenylamin gehört zu den theoretisch wichtigsten Körpern der organischen Chemie. Uebertragbarkeit des Phenyls in beinahe alle abgeleiteten Ammoniak- und Ammoniummoleküle.

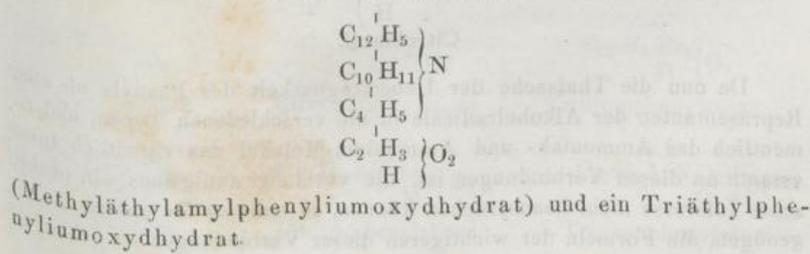
Imidbasen des Anilins.

Ferner die Nitrilbasen.



Nitrilbasen des Anilins.

Die Ammoniumbase.



Ammoniumbasen des Anilins

Anilide:  
Amide  
1-, 2- u.  
3bas. Säuren, in  
denen ein  
Theil  
des typi-  
schen  
Wasser-  
stoffs  
durch  
Phenyl  
vertreten  
ist.

Es ist endlich auch gelungen, das Phenyl in Amide, d. h. Ammoniak, zu übertragen, in welchem ein Theil des Wasserstoffs bereits durch Säureradiale ein- oder mehrbasischer Säuren vertreten ist. Solche Verbindungen nennt man, wie schon S. 83 erläutert wurde, Anilide; derartige

Anilide sind:

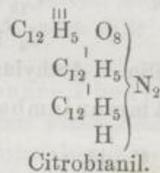
	$\begin{matrix} C_2 H_1 O_2 \\   \\ C_{12} H_5 \\   \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_2 H_1 O_2 \\   \\ C_{12} H_5 \\   \\ H \end{matrix}} \right\} N$	$\begin{matrix} C_4 H_3 O_2 \\   \\ C_{12} H_5 \\   \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_4 H_3 O_2 \\   \\ C_{12} H_5 \\   \\ H \end{matrix}} \right\} N$	$\begin{matrix} C_8 H_7 O_2 \\   \\ C_{12} H_5 \\   \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_8 H_7 O_2 \\   \\ C_{12} H_5 \\   \\ H \end{matrix}} \right\} N$	$\begin{matrix} C_{10} H_9 O_2 \\   \\ C_{12} H_5 \\   \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_{10} H_9 O_2 \\   \\ C_{12} H_5 \\   \\ H \end{matrix}} \right\} N$
Anilide.	Formanilid	Acetanilid	Butyranilid	Valeranilid
Dianilide.	$\begin{matrix} C_2 H_2 O_2 \\    \\ (C_{12} H_5)_2 \\   \\ H_2 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_2 H_2 O_2 \\    \\ (C_{12} H_5)_2 \\   \\ H_2 \end{matrix}} \right\} N_2$	$\begin{matrix} C_4 H_4 O_4 \\    \\ (C_{12} H_5)_2 \\   \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_4 H_4 O_4 \\    \\ (C_{12} H_5)_2 \\   \\ H \end{matrix}} \right\} N_2$	$\begin{matrix} C_8 H_4 O_4 \\    \\ (C_{12} H_5)_2 \\   \\ H_2 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_8 H_4 O_4 \\    \\ (C_{12} H_5)_2 \\   \\ H_2 \end{matrix}} \right\} N_2$	$\begin{matrix} C_8 H_4 O_8 \\    \\ (C_{12} H_5)_2 \\   \\ H_2 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_8 H_4 O_8 \\    \\ (C_{12} H_5)_2 \\   \\ H_2 \end{matrix}} \right\} N_2$
	Carbanilid	Oxanilid	Succinanilid	Tartranilid
Trianilide.		$\begin{matrix} C_{12} H_5 O_8 \\    \\ (C_{12} H_5)_3 \\   \\ H_3 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_{12} H_5 O_8 \\    \\ (C_{12} H_5)_3 \\   \\ H_3 \end{matrix}} \right\} N_3$		
		Citränilid.		

Man hat endlich Verbindungen dargestellt, die sich auf den Typus Ammoniak: primäre Form, beziehen lassen, in welchem 2 Aeq. H durch ein zweiatomiges Säureradical und 1 Aeq. H durch Phenyl substituirt ist. Man hat diese Verbindungen Anile oder Anilimide genannt.

Anile. Solche Anile sind:

$\begin{matrix} C_8 H_4 O_4 \\    \\ C_{12} H_5 \\   \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_8 H_4 O_4 \\    \\ C_{12} H_5 \\   \\ H \end{matrix}} \right\} N$	$\begin{matrix} C_{10} H_6 O_4 \\    \\ C_{12} H_5 \\   \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_{10} H_6 O_4 \\    \\ C_{12} H_5 \\   \\ H \end{matrix}} \right\} N$	$\begin{matrix} C_8 H_4 O_6 \\    \\ C_{12} H_5 \\   \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_8 H_4 O_6 \\    \\ C_{12} H_5 \\   \\ H \end{matrix}} \right\} N$	$\begin{matrix} C_8 H_4 O_8 \\    \\ C_{12} H_5 \\   \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_8 H_4 O_8 \\    \\ C_{12} H_5 \\   \\ H \end{matrix}} \right\} N$
Succinanil	Pyrotartranil	Malanil	Tartranil.

Auch Anile, abgeleitet vom Typus Ammoniak: multiple Form, gibt es, so z. B.



Da nun die Thatsache der Uebertragbarkeit des Phenyls als eines Repräsentanten der Alkoholradiale in die verschiedenen Typen, und namentlich das Ammoniak- und Ammonium-Molekül das eigentlich Interessante an diesen Verbindungen ist, die vorläufig wenigstens ein praktisches Interesse nicht beanspruchen können, so muss es für unseren Zweck genügen, die Formeln der wichtigeren dieser Verbindungen zu geben, in-

dem sie nicht allein eine allgemeine Uebersicht dieser Verhältnisse gewähren, sondern auch ganz besonders geeignet sind, den Werth der Typentheorie für die Auffassung der Zusammensetzung derartiger Verbindungen zu zeigen.

Die Bildungsweisen dieser Verbindungen sind verschieden. Bereits oben wurde erwähnt, dass man die Imid- und Nitrilbasen des Phenyls durch Einwirkung der Jodüre und Bromüre der Alkoholradicale auf Phenylamin, und durch Behandlung bereits substituierter Aniline mit derartigen Jodüren erhält. So gibt Jodmethyl und Phenylamin Methylanilin, Jodmethyl und Aethylanilin dagegen Methyläthylanilin, Jodmethyl aber mit Aethylamylanilin behandelt, Methyläthylamylphenyliumjodür. Einer der gewöhnlichsten Wege, die Anilide zu gewinnen, besteht darin, auf Phenylamin die Anhydride der betreffenden Säuren, die Chlorüre der Säureradicalen, oder auch wohl die Säuren selbst bei höherer Temperatur einwirken zu lassen.

Bildungsweisen der abgeleiteten Anilide und der Anilide.

### Gechlorte, gebromte und nitrierte Derivate der Phenylverbindungen.

Auch für die Entwickelung der Substitutionstheorie ist das Phenyl eine der wichtigsten Atomgruppen, denn es dürfte kaum ein Radical geben, von dem mehr und überhaupt nur ebenso viel Substitutionsproducte dargestellt wären, wie vom Phenyl. Beinahe in jeder einzelnen Phenylverbindung kann der Wasserstoff Aequivalent für Aequivalent durch Chlor, Brom und Untersalpetersäure vertreten werden, und alle diese Substitutionsproducte sind sehr wohl charakterisirte Verbindungen. Von praktischem Interesse sind nur einige davon; wir werden uns daher auch hier begnügen, die Substitutionsderivate der hauptsächlichsten Phenylverbindungen im Allgemeinen aufzuführen, und nur diejenigen näher zu betrachten, die irgend ein praktisches Interesse darbieten.

### Gechlorte, gebromte und nitrierte Derivate der Phenylsäure.

Derivate der Phenylsäure.

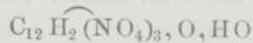
$C_{12} \overset{1}{H_3} \overset{1}{Cl_2} \left. \vphantom{\overset{1}{H_3} \overset{1}{Cl_2}} \right\} O_2$	$C_{12} \overset{1}{H_2} \overset{1}{Cl_3} \left. \vphantom{\overset{1}{H_2} \overset{1}{Cl_3}} \right\} O_2$	$C_{12} \overset{1}{Cl_5} \left. \vphantom{\overset{1}{Cl_5}} \right\} O_2$
Bichlorphenylsäure	Trichlorphenylsäure	Pentachlorphenylsäure
$C_{12} \overset{1}{H_4} \overset{1}{Br} \left. \vphantom{\overset{1}{H_4} \overset{1}{Br}} \right\} O_2$	$C_{12} \overset{1}{H_3} \overset{1}{Br_2} \left. \vphantom{\overset{1}{H_3} \overset{1}{Br_2}} \right\} O_2$	$C_{12} \overset{1}{H_2} \overset{1}{Br_3} \left. \vphantom{\overset{1}{H_2} \overset{1}{Br_3}} \right\} O_2$
Bromphenylsäure	Bibromphenylsäure	Tribromphenylsäure
$C_{12} \overset{1}{H_1} \overset{1}{(NO_4)} \left. \vphantom{\overset{1}{H_1} \overset{1}{(NO_4)}} \right\} O_2$	$C_{12} \overset{1}{H_3} \overset{1}{2} \overset{1}{(NO_4)} \left. \vphantom{\overset{1}{H_3} \overset{1}{2} \overset{1}{(NO_4)}} \right\} O_2$	$C_{12} \overset{1}{H_2} \overset{1}{3} \overset{1}{(NO_4)} \left. \vphantom{\overset{1}{H_2} \overset{1}{3} \overset{1}{(NO_4)}} \right\} O_2$
Nitrophenylsäure	Binitrophenylsäure	Trinitrophenylsäure

Da der Phenylalkohol selbst schon eine Verbindung ist, die in ihrem Charakter sich den Säuren nähert, so kann es nicht Wunder nehmen, dass durch den Eintritt von so eminent Säure bildenden Elementen und Atomgruppen wie Chlor und  $\text{NO}_2$  der saure Charakter des Phenylalkohols gesteigert wird, und in der That sind auch die oben aufgeführten Substitutionsproducte alle wohlcharakterisirte, mitunter sogar starke Säuren, zum Theil flüssig, zum Theil aber auch fest und krystallisirbar. Eine besondere Beschreibung verdient die

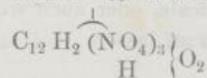
### Trinitrophenylsäure.

Syn. Trinitrophenylalkohol, Pikrinsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Trinitrophenylsäure

Diese in praktischer Beziehung wichtige Säure bildet sich bei längerer Behandlung des Phenylalkohols mit Salpetersäure, wobei derselbe zuerst in Nitro- und Binitro- und schliesslich in Trinitrophenylsäure übergeführt wird. Sie entsteht aber auch als ein sehr gewöhnliches Oxydationsproduct vieler anderer organischer Stoffe durch Behandlung derselben mit Salpetersäure, so des Salicins, der Salicylsäure, des Indigos, der Seide, vieler Harze, z. B.: Aloë, Benzoëharz, Perubalsam, Harz von *Xanthorrhoea hastilis* u. a. m.

Die Trinitrophenylsäure oder Pikrinsäure stellt hellgelbe, glänzende Blättchen dar, die beim Erwärmen schmelzen und bei vorsichtiger Erhitzen unzersetzt sublimiren.

färbt thierische Gewebe, wie Seide und Wolle, gelb, pflanzliche Fasern aber nicht, kann daher als Mittel, um thierische von pflanzlichen Gewebe zu unterscheiden, dienen und wird in der Färberei angewendet.

gibt mit Indigo eine grüne Farbe; ist sehr giftig.

In kaltem Wasser ist die Pikrinsäure ziemlich schwer löslich, leichter in kochendem; in Alkohol und Aether löst sie sich leicht auf. Die Lösungen sind gelb, schmecken intensiv bitter, herbe, und röthen Lackmus. Bei raschem Erhitzen verpufft die Pikrinsäure. In heisser Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung löslich.

Die Pikrinsäure färbt thierische Stoffe, wie Seide und Wolle, gelb und man hat aus diesem Grunde die Pikrinsäure in der Färberei zum Färben von Seide und Thierwolle angewendet. Baumwolle und Leinwandfaser nehmen die Farbe nicht an. Dieses Verhalten kann zur Unterscheidung von thierischen und pflanzlichen Geweben Anwendung finden. Eine Lösung von pikrinsauren löslichen Salzen mit Indigo versetzt, gibt eine schön grüne Farbe, die ebenfalls in der Technik angewandt wird (hauptsächlich zum Färben künstlicher Blumen).

Für Thiere ist die Pikrinsäure ein heftiges Gift, und tödtet in einer Gabe von 1 — 10 Gran Kaninchen schnell unter Convulsionen. In kleinen Gaben wurde sie als Heilmittel gegen Wechselfieber angewendet. Da sie übrigens giftig ist, so ist der Vorschlag, sie ihres bitteren Ge-

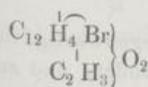
schmackes wegen dem Biere statt des Hopfens zuzusetzen, in sanitäts-  
polizeilicher Hinsicht unzulässig.

Trinitrophenylsaure Salze. Sie sind alle schön gefärbt, roth  
oder gelb, meistens krystallisirbar, stark glänzende Krystalle bildend. In  
Wasser sind sie grossentheils löslich, die Lösungen sind gelb oder röth-  
lich, und werden durch Zusatz von Indigo schön grün. Beim Erhitzen  
verpuffen sie zum Theil sehr heftig, einige auch schon durch Stoss oder  
Schlag. Das pikrinsaure Ammoniumoxyd krystallisirt in glänzen-  
den Säulen oder Schuppen von gelbröthlicher Farbe, die im Sonnen-  
lichte schön irisiren, — das pikrinsaure Kali in glänzenden gelben  
vierseitigen Nadeln, die beim Erwärmen eine morgenrothe Farbe an-  
nehmen, und beim Erhitzen oder unter dem Schlage des Hammers ver-  
puffen.

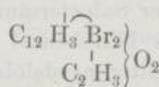
Trinitro-  
phenylsaure  
Salze.

Durch Schwefelammonium und andere Reductionsmittel wird die  
Pikrinsäure in Pikraminsäure verwandelt: C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>10</sub>.

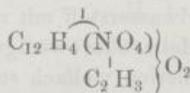
Gechlorte, gebromte und nitrirte Derivate der Phenyläther.



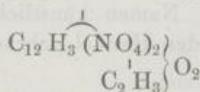
Bromanisol



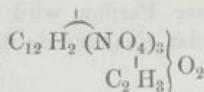
Bibromanisol



Nitranisol



Binitranisol

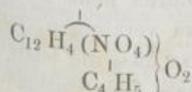


Trinitranisol

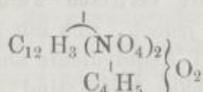
Derivate  
des  
Phenyl-  
Methyl-  
äthers.

Das Nitranisol und Binitranisol gehen durch Behandlung mit  
Schwefelammonium in Anisidin und Nitranisidin über, organische  
Basen, die mit Säuren krystallisirbare Salze bilden.

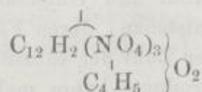
Anisidin  
und Nitran-  
isidin.



Nitrophenetol



Binitrophenetol



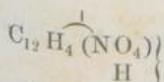
Trinitrophenetol

Nitrite  
Derivate  
des Phenyl-  
Aethyl-  
äthers.

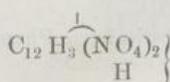
Das Binitrophenetol geht durch Behandlung mit Schwefelammonium  
in die Basis Nitrophenetid C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> über.

Nitrophe-  
netidin.

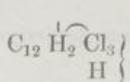
Gechlorte, gebromte und nitrirte Derivate des Benzols.



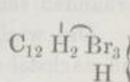
Nitrobenzol



Binitrobenzol



Trichlorbenzol



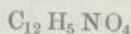
Tribrombenzol

Von diesen Substitutionsproducten verdient das Nitrobenzol eine  
nähere Betrachtung.

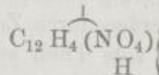
## Nitrobenzol.

Syn. Nitrobenzid, künstliches Bittermandelöl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Nitroben-  
zol

Gelbliche ölige Flüssigkeit von 1,2 specif. Gewicht, bei + 3° C. krystallinisch erstarrend, und bei 213° C. siedend. Der Geruch dieses Körpers ist sehr ähnlich dem des Bittermandelöls. Das Nitrobenzol schmeckt süß, ist in Wasser unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Salpetersäure wird es in Binitrobenzol übergeführt.

wird  
durch Reduc-  
tions-  
mittel in  
Phenyl-  
amin ver-  
wandelt.

Durch Reductionsmittel, wie Schwefelammonium, Salzsäure und Zink, Essigsäure und Eisenfeile, geht es in Phenylamin über. Binitrobenzol verwandelt sich dabei in Nitranilin oder Nitrophenylamin.

Man erhält das Nitrobenzol durch Behandlung von Benzol oder Phenylwasserstoff mit rauchender Salpetersäure.

findet un-  
ter dem  
Namen  
künstli-  
ches Bit-  
terman-  
delöl  
oder Es-  
sence de  
Mirbane  
in der  
Parfüme-  
rie An-  
wendung.

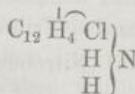
Mehr oder weniger reines Nitrobenzol wird gegenwärtig in den Parfümerien vielfach statt des Bittermandelöls angewendet, und zu diesem Behufe aus Benzol gewonnen, wie man selbes aus Steinkohlentheer erhält. Dieser Parfüm wird unter dem Namen künstliches Bittermandelöl oder *Essence de Mirbane* in den Handel gebracht.

## Gechlorte, gebromte und nitrirte Substitutionsproducte des Phenylamins.

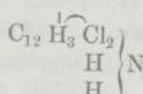
Im Phenylamin kann der Wasserstoff ebenfalls durch Chlor, Jod, Brom und Untersalpetersäure vertreten werden, wodurch neue Basen entstehen, deren Fähigkeit jedoch, sich mit Säuren zu vereinigen, mit der Zahl der substituirten H-Aequivalente abnimmt, so dass die letzten Producte kaum mehr basischer Natur sind. Alle diese Substitutionen erfolgen aber, was hervorgehoben werden muss, innerhalb des Phenyls; es ist also nicht der typische Wasserstoff des Phenylamins, der vertreten wird. Letzterer kann durch andere Alkoholradicale, wie bereits beim Phenylamin gezeigt wurde, vertreten werden. Auch in diesen Imid- und Nitrilbasen des Phenylamins aber kann ein substituirtes Phenyl vorhanden sein.

Substi-  
tuirte  
Phenyl-  
amine.

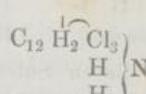
Die wichtigeren derartigen substituirten Phenylamine oder Aniline sind nachstehende:



Chloranilin



Bichloranilin

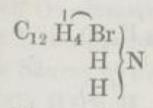


Trichloranilin

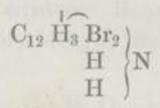
Chlor-  
aniline.hält  
welch  
säurelegur  
werdabgel  
dacht  
säure

radicale

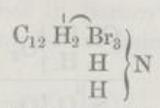
Phenyl C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>.



Bromanilin

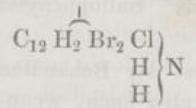


Bibromanilin

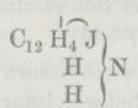


Tribromanilin

Bromaniline.

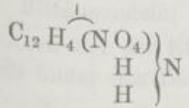


Bibromchloranilin

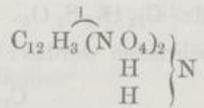


Jodanilin

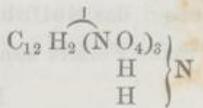
30 C. kry  
ses Kör  
trobenzol  
kohol und  
zol über



Nitranilin



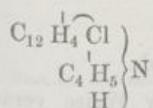
Binitrilanilin



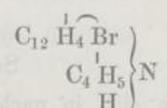
Trinitranilin

Nitraniline.

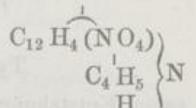
ure und  
Binitro-



Aethylchloranilin

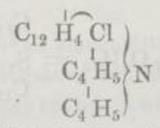


Biäthylbromanilin



Aethylnitrilanilin

in den  
l zu die  
altheer  
Bitter-



Biäthylchloranilin.

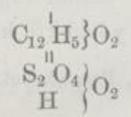
des

### Einwirkung der Schwefelsäure auf Phenylverbindungen.

Wenn man Benzol mit rauchender Schwefelsäure behandelt, so erhält man neben dem unten zu erwähnenden Sulfobenzid eine Säure, welche das zweiatomige Radical Sulfuryl enthält, und die Sulfophenylsäure oder Sulfocarbonsäure genannt wurde.

Sulfophenylsäure.

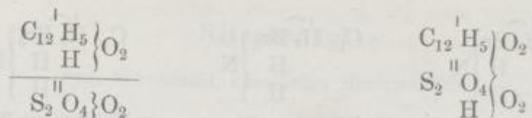
Ihre empirische Formel ist: C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Sie kann mit Zugrundelegung der Kekulé'schen gemischten und multiplen Typen geschrieben werden:



Sulfophenylsäure

Aniline

abgeleitet von dem Typus Wasser secundäre Form, und entstanden gedacht durch Vereinigung der Moleküle des Phenylalkohols und Schwefelsäureanhydrids:

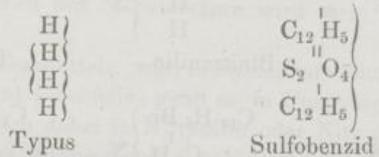


Phenylalkohol und Schwefelsäure- anhydrid geben Sulfophenylsäure

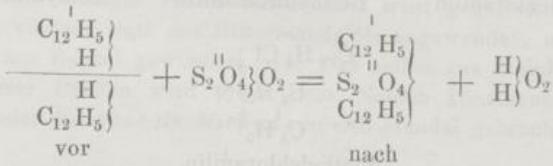
Sulfo-  
benzid.

Neben Sulfophenylsäure entsteht bei der Behandlung des Benzols mit rauchender Schwefelsäure, ebenso aber auch, wenn man Schwefelsäureanhydrid auf Benzol einwirken lässt, eine krystallisirte Sulfurylverbindung: das Sulfobenzid:  $\text{C}_{24} \text{H}_{10} \text{S}_2 \text{O}_4$ .

Seine Formel kann geschrieben werden:

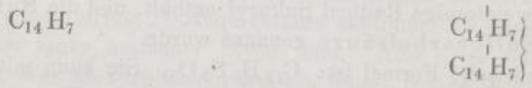


und seine Entstehung liesse sich in nachstehender Weise veranschaulichen.



Diese Art, Umsetzungsvorgänge zu versinnlichen, gibt in vielen Fällen davon ein ausserordentlich anschauliches und leicht fassliches Bild.

### B e n z y l

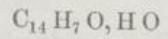


Von diesem Radical sind folgende Verbindungen bekannt:

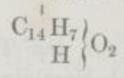
#### B e n z y l a l k o h o l

Syn. Benzalkohol.

Nach der Radicaltheorie:



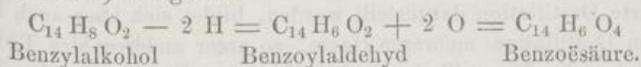
Nach der Typentheorie:



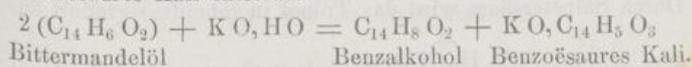
Benzyl-  
alkohol.

Oelige, farblose Flüssigkeit, bei 206° C. siedend, von schwachem angenehmem Geruch und 1,063 specif. Gew. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether.

Durch Oxydationsmittel wird der Benzylalkohol in Benzoylwasserstoff oder Bittermandelöl (sein Aldehyd) und in Benzoëssäure (seine eigenthümliche Säure) übergeführt.



Man erhält den Benzylalkohol, indem man Benzoylwasserstoff (Bittermandelöl) mit einer alkoholischen Kalilösung behandelt, wobei gleichzeitig benzoësaures Kali entsteht:



Auch bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Benzylchlorür bildet sich Benzylalkohol.

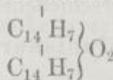
## Benzyläther.

Syn. Benzäther.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Zwischen 300° und 315° C. siedende ölige Flüssigkeit, durch Einwirkung von geschmolzener Borsäure auf Benzalkohol darstellbar.

Benzyläther.

Von den zusammengesetzten Aetherarten des Benzyls sind zu erwähnen:

Zusammengesetzte Aether des Benzyls.

Essigsäure-Benzyläther  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{14}\text{H}_7 \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$  ölige Flüssigkeit

Benzoëssäure-Benzyläther  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{14}\text{H}_7 \\ \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$  farblose Nadeln.

Ferner der Haloïdäther:

Benzylchlorür  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{14}\text{H}_7 \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$  bei 175° C. siedende Flüssigkeit, wird durch Einleiten von Salzsäuregas in Benzalkohol, oder bei der Destillation von Benzylwasserstoff gewonnen. Durch Kalihydrat geht es in Benzalkohol und Chlorwasserstoff über.

Benzylchlorür.

## Benzylwasserstoff.

Syn. Toluol.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farbloses, im Geruch und überhaupt dem Benzol sehr ähnliches,

Benzylwasserstoff (Toluol).

stark lichtbrechendes Oel von 0,87 specif. Gew. und bei 109°C. siedend. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether.

Ist im leichten Steinkohlentheer enthalten, und kann daraus durch fractionirte Destillation dargestellt werden, bildet sich aber auch bei der trockenen Destillation mehrerer Harze, so unter anderem des Tolubalsams, daher der Name Toluol; ferner bei der Destillation der Toluylsäure mit Kalk, und bei der Behandlung des Benzylalkohols mit Kalium:  $3(C_{14}H_8O_2) + KO = KO, C_{14}H_5O_3 + 2(C_{14}H_8) + 3HO.$

Durch Salpetersäure wird das Toluol in

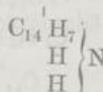
Nitrotoluol  $C_{14}H_6(NO_2)$  } verwandelt, eine dem Nitrobenzol sehr ähnliche, bittermandelartig riechende Flüssigkeit. Durch eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure geht das Toluol in Binitrotoluol

$C_{14}H_5(NO_2)_2$  } über, bei 70°C. schmelzende Krystalle. Nitrotoluol liefert mit Schwefelammonium Toluidin. Binitrotoluol Nitrotoluidin. Chlor gibt verschiedene Substitutionsproducte. Rauchende Schwefelsäure

Sulfotoluolsäure  $C_{14}H_7O_2$   
 $S_2O_4$   
 $H$

Benzylamin.

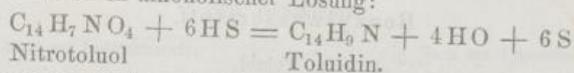
Syn. Toluidin.



Das Toluidin krystallisirt in grossen farblosen Blättern, die bei 40°C. schmelzen, und bei 198°C. sieden. Es hat einen aromatischen Geruch, brennenden Geschmack, bläut schwach geröthetes Lackmuspapier, ist in Wasser wenig löslich, löst sich aber in Alkohol, Aether, flüchtigen, fetten Oelen, Holzgeist und Aceton.

Mit Säuren verbindet es sich zu farblosen, leicht krystallisirbaren Salzen, die sich den Anilinsalzen ähnlich verhalten.

Man erhält das Toluidin bei der Behandlung des Nitrotoluols mit Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung:



Das Toluidin liefert ähnliche Substitutionsproducte wie das Anilin, doch sind nur einige davon bisher dargestellt: Nitrotoluidin, Aethyltoluidin, Diäthyltoluidin und Triäthyltoluylammoniumoxydhydrat.

## X y l y l.



Von diesem Radical kennt man bis jetzt nur das Hydrür, die Nitro- und Sulfurylverbindung, und die Ammoniakbase

## Xylylwasserstoff.

Syn. Xylol, Xylen.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Zwischen 128° — 130° C. siedende, ölige, stark lichtbrechende, Xylol. aromatisch riechende Flüssigkeit, in ihren Löslichkeitsverhältnissen etc. mit dem Benzol und Toluol übereinstimmend.

Das Xylol ist in dem Oel enthalten, welches aus dem unreinen Holzgeist des Handels durch Wasser abgeschieden wird, ausserdem im leichten Steinkohlentheeröl, im Holztheer und im Erdöl von Burmah (Rangontheer).

Durch Behandlung mit Salpetersäure geht das Xylol in

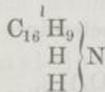
Nitroxylol: C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>(NO<sub>4</sub>)<sub>H</sub> über, eine gelbe ölige, nach Nitrobenzol Nitroxylol.

riechende Flüssigkeit, die mit Reductionsmitteln nach Analogie des Nitrobenzols und Nitrotoluols behandelt, in Xylidin übergeht.

Das so dargestellte

## X y l y l a m i n

Syn. Xylidin.



ist eine gelbliche, bei 213° — 214° C. siedende, schwach alkalisch reagierende, ölige Flüssigkeit, welche sich an der Luft unter röthlicher Färbung rasch oxydirt, und verharzt. Die Salze sind zum Theil krystallisirbar und reagiren sauer. Das Platindoppelsalz bildet sternförmige Gruppen von kurzen gelben Nadeln.

Durch Behandlung des Xylols mit rauchender Schwefelsäure erhält man die

Sulfo-  
xylol-  
säure. Sulfoxyloisäure  $\left. \begin{array}{l} C_{16} H_9 \\ S_2 O_4 \\ H \end{array} \right\} O_2$  zerfliessliche Krystalle.

Durch Behandlung des Nitroxylols mit rauchender Schwefelsäure die

Nitro-  
sulfo-  
xylol-  
säure. Nitrosulfoxyloisäure  $\left. \begin{array}{l} C_{16} H_8 (N O_4) \\ S_2 O_4 \\ H \end{array} \right\} O_2$

nur in den Salzen bekannt.

C u m y l.



Von diesem Radical sind ebenfalls nur wenige Verbindungen bekannt: das Hydrür, die Ammoniakbase und einige Derivate.

Cumylwasserstoff.

Syn. Cumol, Cumen.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie



Cumol.

Farbloses, angenehm aromatisch riechendes Liquidum, bei 151°C siedend, im übrigen sich den ihm homologen, bereits abgehandelten Hydrüren der Gruppe vollkommen analog verhaltend.

Das Cumol ist im leichten Steinkohlentheer, im Oel des rohen Holzgeistes, im Holztheer, dem Erdöl von Burmah enthalten, und bildet sich ausserdem bei der Destillation der Cuminsäure mit überschüssigem Kalk.

Durch Behandlung mit Salpetersäure geht das Cumol in

Nitro-  
cumol.

Nitrocumol  $\left. \begin{array}{l} C_{18} H_{10} (N O_4) \\ H \end{array} \right\}$  über, eine schwere ölige Flüssigkeit, die sich durch reducirende Agentien in Cumidin verwandelt.

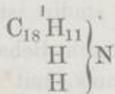
Durch ein Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure bildet sich aus dem Cumol das

Binotro-  
cumol.

Binotrocumol  $\left. \begin{array}{l} C_{18} H_9 (N O_4)_2 \\ H \end{array} \right\}$  welches durch Schwefelammonium in Nitrocumidin übergeführt wird.

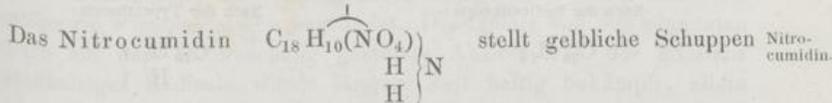
Cumylamin.

Syn. Cumidin.



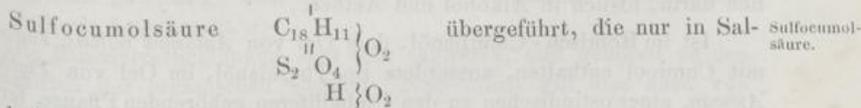
Stark lichtbrechendes öliges Liquidum von eigenthümlichem Geruch, Cumidin. bei niedriger Temperatur erstarrend. Leichter als Wasser, darin wenig löslich, löslich in Alkohol und Aether. Siedet bei 225° C. und verharzt an der Luft. Verbindet sich mit Säuren zu leicht krystallisirbaren sauer reagirenden Salzen.

Das Cumidin liefert den Aniliden und Anilen analoge Substitutionsderivate.



dar, die unter 100° C. schmelzen. Ist ebenfalls eine Salzbasis.

Durch rauchende Schwefelsäure wird das Cumol in



zen bekannt ist.

C y m y l.

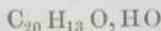


Von diesem Radical, dem höchsten der Reihe, kennt man den Alkohol, das Hydrür, die Ammoniakbase und einige Derivate; allein alle diese Verbindungen noch ziemlich unvollkommen.

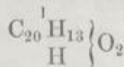
Cumylalkohol.

Syn. Cuminalkohol.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



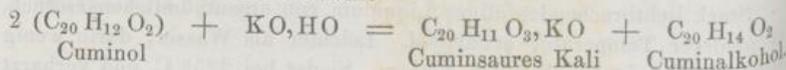
Der Cuminalkohol stellt eine wasserhelle ölige Flüssigkeit dar von Cuminalkohol. schwachem aromatischem Geruch, brennendem Geschmack, bei 243° C. siedend, löslich in Weingeist, wenig löslich in Wasser.

300 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicalc.

Geht beim Schmelzen mit Kalihydrat in Cuminsäure und Cymol über, und wird auch durch Salpetersäure in Cuminsäure übergeführt.

Benzoylchlorür und Kaliumcymolat geben Benzoësäure-Cymyläther, der aber nur sehr wenig studirt ist.

Der Cuminalkohol wird durch Behandlung seines Aldehyds: des Cuminylwasserstoffs oder Cuminols, mit weingeistiger Kalilösung ganz ähnlich dem Benzalkohol erhalten:



### Cymylwasserstoff.

Syn. Cymol, Cymen.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Cymol.

Farbloses, das Licht stark brechendes, öliges Liquidum, angenehm nach Citronen riechend, bei 175° C. siedend, leichter als Wasser, unlöslich darin, löslich in Alkohol und Aether.

Ist im Römisch - Camillenöl, dem Oel von *Anthemis nobilis*, zugleich mit Cuminol enthalten, ausserdem im Thymianöl, im Oel von *Ptychotis Ajowan*, einer ostindischen zu den Umbelliferen gehörenden Pflanze, ferner dem flüchtigen Oel der Samen des Wasserschiefelings (*Cicuta virosa*) und im leichten Steinkohlentheer. Aus dem Cuminalkohol erhält man es durch Behandlung mit Kali, aus dem Laurineencamphor durch Einwirkung von Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid. Mit Salpetersäure behandelt, liefert das Cymol

Nitrocymol.

Nitrocymol  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}(\text{NO}_4) \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\}$  röthlich braune Flüssigkeit. Dieses geht durch reducirende Agentien in

Cymidin.

Cymylamin oder Cymidin  $\text{C}_{20}\text{H}_{13} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$  über.

Auch ein Binitrocymol  $\text{C}_{20}\text{H}_{11}(\text{NO}_4)_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\}$  und eine

Sulfocymolsäure.

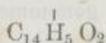
Sulfocymolsäure  $\text{C}_{20}\text{H}_{13} \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2 \\ \text{S}_2 \text{O}_4 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$  sind dargestellt, aber alle diese

Verbindungen sind noch ausserordentlich wenig studirt.

## b. Säureradicale.

Säure-  
radicale.

## Benzoyl.



Dieses dem Alholradical Benzyl parallele Säureradical ist bisher ebenso wenig, wie irgend ein anderes der bis nun abgehandelten sauerstoffhaltigen Säureradicale isolirt, demungeachtet aber muss es als eine Atomgruppe betrachtet werden, welcher der Name eines Radicals ganz unbestritten und in eminentem Grade zukommt. Durch die epochemachenden Untersuchungen von Liebig und Wöhler wurde die Uebertragbarkeit dieser Atomgruppe aufs Schlagendste nachgewiesen, und damit die Radicaltheorie wissenschaftlich begründet. Die damals von den genannten Forschern auf ihre Untersuchung gestützte Ansicht von der Existenz sauerstoffhaltiger Radicale wurde längere Zeit heftig bekämpft, allein dies konnte nicht verhindern, dass ihre Richtigkeit gegenwärtig allgemein anerkannt ist, und von Denjenigen, die sie bekämpften, haben Einige später gerade gewichtige neue Beweise für die Annahme sauerstoffhaltiger Radicale beigebracht.

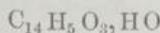
Die Benzoylverbindungen sind sehr zahlreich, und gehören zu den beststudirten der organischen Chemie. Namentlich gilt dies auch von ihren Substitutionsproducten.

Wir wollen, um nicht gegen Plan und Zweck dieses Lehrbuchs zu verstossen, nur die wichtigeren Verbindungen der Benzoylgruppe näher ins Auge fassen.

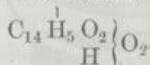
## Benzoylsäure.

Syn. Benzoësäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Benzoë-  
säure.Eigen-  
schaften.

Die Benzoësäure stellt farblose, perlmutterglänzende dünne Blättchen und Nadeln dar, welche schwach aromatisch riechen, und einen schwach sauren stechenden Geschmack besitzen. Die Benzoësäure schmilzt bei  $121^\circ C.$  und siedet bei  $249^\circ C.$ , indem sie dabei in sehr schönen irisirenden Nadeln sublimirt. In offenen Gefässen verflüchtigt sie sich aber schon bei  $100^\circ C.$  in nicht unerheblicher Menge. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, leichter in heissem, in Alkohol und Aether löst sie sich aber leicht auf. Ihre Lösungen reagiren sauer. Auch in Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung löslich, und wird aus der Lösung durch Wasser wieder niedergeschlagen. Ihre Dämpfe greifen die Schleimhäute an und reizen zu Husten und Thränen. An der Luft erhitzt, brennt sie

mit leuchtender Flamme. Die verschiedenen chemischen Agentien, die man zu Umsetzungen organischer Verbindungen anzuwenden pflegt, bewirken die Bildung zahlreicher Zersetzungs- und Substitutionsderivate von denen später die Rede sein wird. In eigenthümlicher Weise aber reagirt der thierische Organismus auf Benzoëssäure.

Die Benzoëssäure innerlich genommen, verwandelt sich nämlich in Hippursäure, eine stickstoffhaltige im Harn der Pflanzenfresser normal vorkommende Säure, von der weiter unten näher die Rede sein wird.

Vor-  
kommen.

Vorkommen. Die Benzoëssäure ist in vielen Harzen und mehreren ätherischen Oelen enthalten, so im Benzoëharz (daher der Name), Drachenblut, Storax, Perubalsam, dem Harze von *Xanthorrhoea hastilis*, im Mayoral-Bergamottöl, den Samen von *Evonymus europaeus*, in der Vanille, in *Anthoxanthum odoratum* und *Asperula odorata*, im *Castoreum*, und endlich im gefaulten Pferdeharn. Auch im Menschenharn scheint unter gewissen Umständen Benzoëssäure enthalten zu sein.

Bildung.

Ihre wichtigeren Bildungsweisen sind folgende: Sie bildet sich durch Oxydation ihres Aldehyds: des Bittermandelöls, ihres Alkohols: des Benzalkohols, durch Oxydation des Cumols, des Zimmtöls, der Zimmtsäure, der Albuminate; sie entsteht bei der trockenen Destillation der Chinasäure, endlich beim Kochen der Hippursäure mit Säuren und Alkalien.

Darstel-  
lung.

Darstellung. Man gewinnt die Benzoëssäure hauptsächlich aus Benzoëharz und aus gefaultem Pferdeharn. Aus Ersterem durch Sublimation, indem man das gepulverte Harz der Sublimation unterwirft. Zu derartigen Sublimationen passende Apparate versinnlicht

Fig. 6.

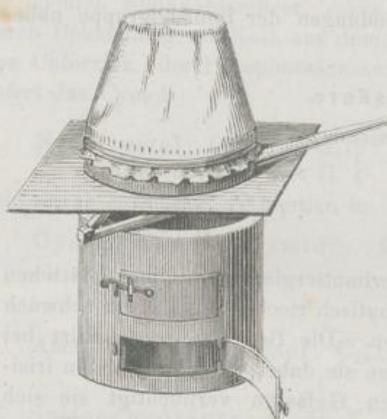
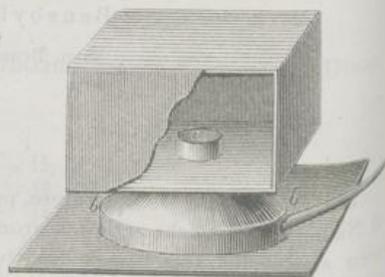


Fig. 7.

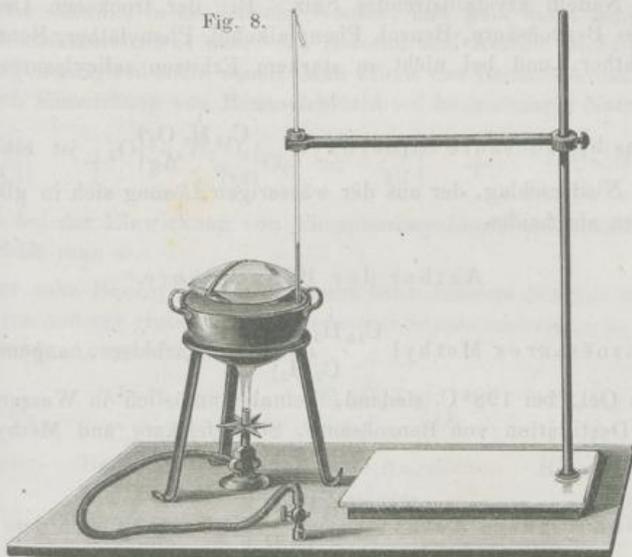


Die sublimirende Benzoëssäure sammelt sich in dem Papierhute der Fig. 6 oder dem Pappkasten der Fig. 7 an; das Benzoëharz selbst befindet sich in dem flachen mit einer Handhabe versehenen Grapen, der vorsichtig erhitzt wird.

Zu Sublimationen der Benzoëssäure im kleineren Massstabe, und zu Sublimationen organischer Körper überhaupt dient auch der Apparat Fig. 8.

Der Apparat besteht aus zwei gleich grossen gut aufeinander schliessenden Uhr-  
gläsern, von denen das untere flacher, das obere mehr gewölbt ist; beide werden  
durch eine federnde Klammer zusammengehalten. Soll der Apparat in Anwendung

Fig. 8.



kommen, so bringt man in das untere Uhrglas die zu sublimirende Verbindung,  
schneidet hierauf eine Papierscheibe aus, die genau den Durchmesser der Uhrgläser  
besitzt, legt selbe auf das untere Uhrglas, passt darauf das obere Uhrglas, schiebt  
über beide die Klammer, stellt den so hergerichteten Apparat auf das Kesselchen eines  
Wasserbades, das hier als Luftbad dient, und in seinem Rande eine Oeffnung zur  
Aufnahme eines Thermometers besitzt, und erhitzt nun allmählich das Luftbad. Die  
sublimirende Substanz gelangt als Dampf durch das Papier-Diaphragma, welches  
gleichsam als Filter wirkt, und setzt sich an der oberen Innenwandung des oberen  
Uhrglases gewöhnlich in prachtvollen Krystallen ab.

Auf nassem Wege erhält man die Benzoësäure aus dem Benzoëharz,  
indem man dasselbe mit Kalkmilch auskocht, und aus der filtrirten und  
abgedampften, benzoësauren Kalk enthaltenden Lösung die Benzoësäure  
durch Salzsäure ausscheidet, und durch Sublimation reinigt. In ganz  
ähnlicher Weise erhält man sie aus gefaultem Pferdehorn.

In der Pharmacie und Medicin findet sie unter der Bezeichnung *Acidum benzoicum*, *Flores Benzoës*, Benzoëblumen Anwendung.

*Flores  
Benzoës.*

#### Benzoësaure Salze.

Ihre allgemeine Formel ist  $C_{14}H_5O_2 \left. \begin{array}{l} \\ M \end{array} \right\} O_2$ .

Die benzoësauren Salze sind meist in Wasser und Alkohol löslich. Aus ihren Lösungen wird die Benzoësäure durch stärkere Säuren gefällt. Bei der trockenen Destillation werden sie zersetzt, indem sich dabei unter anderen Producten Benzol (s. d.) und Benzoësäure-Phenyläther bildet.

Benzoë-  
saure  
Salze.

Benzoë-  
saurer  
Kupfer-  
oxyd.

Das benzoësaure Kupferoxyd  $C_{14} \overset{1}{H}_5 \overset{1}{O}_2 \left. \vphantom{C_{14} \overset{1}{H}_5 \overset{1}{O}_2} \right\} O_2$  ist ein blaues, in kleinen Nadeln krystallisirendes Salz. Bei der trockenen Destillation liefert es Benzoësäure, Benzol, Phenylalkohol, Phenyläther, Benzoësäure-Phenyläther, und bei nicht zu starkem Erhitzen salicylsaures Kupferoxydul.

Benzoë-  
saurer  
Silber-  
oxyd.

Das benzoësaure Silberoxyd  $C_{14} \overset{1}{H}_5 \overset{1}{O}_2 \left. \vphantom{C_{14} \overset{1}{H}_5 \overset{1}{O}_2} \right\} O_2$  ist ein weisser käsiger Niederschlag, der aus der wässerigen Lösung sich in glänzenden Blättchen abscheidet.

Aether der Benzoësäure.

Benzoë-  
saurer  
Methyl.

Benzoësaures Methyl  $C_{14} \overset{1}{H}_5 \overset{1}{O}_2 \left. \vphantom{C_{14} \overset{1}{H}_5 \overset{1}{O}_2} \right\} C_2$ . Farbloses, angenehm riechendes Oel, bei 198° C. siedend, beinahe unlöslich in Wasser. Wird durch Destillation von Benzoësäure, Schwefelsäure und Methylalkohol dargestellt.

Benzoë-  
saurer  
Aethyl.

Benzoësaures Aethyl  $C_{14} \overset{1}{H}_5 \overset{1}{O}_2 \left. \vphantom{C_{14} \overset{1}{H}_5 \overset{1}{O}_2} \right\} O_2$  verhält sich dem vorigen ähnlich, siedet bei 203° C. und wird durch Destillation von Weingeist, Benzoësäure und Salzsäure erhalten. Dieser Aether ist unter den Producten der trockenen Destillation des Toluharzes enthalten.

Benzoë-  
saurer  
Amyl.

Benzoësaures Amyl  $C_{14} \overset{1}{H}_5 \overset{1}{O}_2 \left. \vphantom{C_{14} \overset{1}{H}_5 \overset{1}{O}_2} \right\} C_{10} H_{11}$  O<sub>2</sub> zwischen 252° und 284° C. siedende ölige Flüssigkeit.

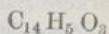
Benzoë-  
saurer  
Phenyl  
(Benzo-  
phenid).

Benzoësaures Phenyl  $C_{14} \overset{1}{H}_5 \overset{1}{O}_2 \left. \vphantom{C_{14} \overset{1}{H}_5 \overset{1}{O}_2} \right\} C_{12} H_5$  O<sub>2</sub>. Farblose monoklinometrische Prismen, beim Erwärmen angenehm nach Geranien und Rosen riechend, bei 78° C. schmelzend, bei stärkerem Erwärmen sublimirend. Löslich in heissem Weingeist und Aether. Durch schmelzendes Kalihydrat zerfällt das benzoësaure Phenyl in benzoësaures Kali und Kaliumphenylat.

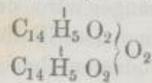
Dieser Ester bildet sich bei der trockenen Destillation des benzoësauren Kupferoxyds, kann aber auch durch Behandlung von Phenylalkohol und Benzoylchlorür dargestellt werden.

Benzoësäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:

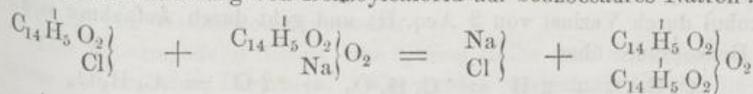


Nach der Typentheorie:



310° C  
versch  
sam i  
Die L  
leicht  
C<sub>14</sub>  
A  
Natron  
B  
Natron  
man g  
C<sub>14</sub> H<sub>5</sub>  
C<sub>4</sub> H<sub>3</sub>  
Benzo  
säu  
D  
sche O  
oft sel  
sammel  
interess  
E  
blasse  
Siedep  
brennb  
misch  
Thln.)  
Siedep  
Eigens  
terman  
v. Gor

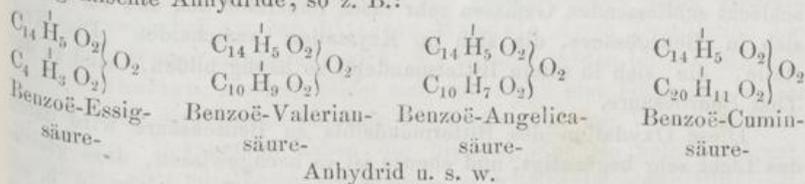
Farblose rhombische, bei 42° C. schmelzende Prismen, die sich bei 310° C. unersetzt verflüchtigen. Riecht eigenthümlich, von Benzoësäure verschieden, schmilzt in kochendem Wasser, und geht darin sehr langsam in Benzoësäurehydrat über. In Alkohol und Aether leicht löslich. Die Lösungen reagiren nicht sauer. Man erhält das Benzoësäureanhydrid leicht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf benzoësaures Natron:



Benzoë-  
säure-  
Anhydrid.

Auch bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf benzoësaures Natron erhält man es.

Bringt man Benzoylchlorid statt mit benzoësaurem Natron mit den Natronsalzen anderer einbasischer organischer Säuren zusammen, so erhält man gemischte Anhydride, so z. B.:



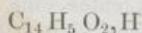
Gemischte  
Benzoë-  
säure-  
Anhydride.

### Benzoyl und Wasserstoff.

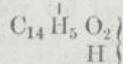
#### Benzoylwasserstoff.

Syn. Bittermandelöl, Benzaldehyd, Aldehyd der Benzoësäure.  
*Oleum Amygdalarum amararum* (off.).

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Das Bittermandelöl, ein Glied der früher unter dem Namen „ätherische Oele“ zusammengefassten Gruppe, ihrem chemischen Charakter nach oft sehr verschiedener, und zunächst nur ihrem Ursprung nach zusammengehöriger organischer Verbindungen, — gehört mit zu den interessantesten Stoffen der organischen Chemie.

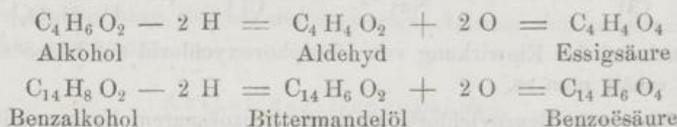
Es ist ein farbloses, gewöhnlich aber bald nachdunkelndes und dann blassgelb gefärbtes, öliges Liquidum von 1,043 specif. Gew. und 180° C. Siedepunkt. Es riecht angenehm aromatisch, schmeckt brennend, ist brennbar und brennt mit leuchtender Flamme. Mit Alkohol und Aether mischt es sich in allen Verhältnissen, und ist auch in Wasser (in 30 Thln.) löslich. Wird es mit Wasser destillirt, so geht es, obgleich sein Siedepunkt bei 180° C. liegt, schon mit den Wasserdämpfen über, eine Eigenschaft, die es mit allen ätherischen Oelen theilt. Das reine Bittermandelöl ist nicht giftig. Das käufliche aber, welches aus weiter

Bitterman-  
delöl.

Das reine  
ist nicht  
giftig, das  
käufliche  
blausäure-  
haltig und  
daher giftig.

unten zu erörternden Gründen stets blausäurehaltig ist, ist deshalb giftig, ein Umstand, der wohl zu beachten ist.

Das Bittermandelöl ist seinem chemischen Charakter nach ein Aldehyd, und zwar der Aldehyd der Benzoësäure. Zu letzterer steht es in demselben Verhältnisse, wie der Acetylaldehyd zur Essigsäure, der Valerylaldehyd zur Valeriansäure, u. s. w. Es entsteht aus dem Benzylalkohol durch Verlust von 2 Aeq. H, und geht durch Aufnahme von 2 O in Benzoësäure über.



Das Bittermandelöl nimmt beim blossen Stehen an der Luft und in schlecht schliessenden Gefässen sehr rasch Sauerstoff auf, und verwandelt sich in Benzoësäure, die sich in Krystallen ausscheidet. Die Krystalle, die sich in altem Bittermandelöl so häufig bilden, sind in der That Benzoësäure.

Es verwandelt sich an der Luft in Benzoësäure und ozonisirt gleichzeitig den Sauerstoff der atmosphärischen Luft.

Versuche zur Constatirung dieser Thatsache.

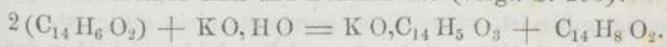
Diese Oxydation des Bittermandelöls zu Benzoësäure wird durch das Licht sehr begünstigt, und ebenso ist es nachgewiesen, dass gleichzeitig mit dieser Oxydation ein Theil des Sauerstoffs ozonisirt, d. h. activ wird, dass somit das Bittermandelöl ein Ozonträger ist. Schüttelt man Jodkalium-Stärkekleister mit atmosphärischer Luft, so tritt durchaus keine Bläuung ein, ebensowenig, wenn man Bittermandelöl bei völligem Ausschlusse von Sauerstoff mit Jodkaliumstärkekleister zusammenbringt; schüttelt man aber Jodkaliumstärkekleister mit etwas Bittermandelöl und atmosphärischer Luft, so tritt alsbald intensive Bläuung ein: rascher und intensiver noch im Sonnenlichte wie im zerstreuten Tageslichte, während bei völligem Ausschluss des Lichtes eine Einwirkung nicht stattfindet. Ebenso bläuet sich Guajaktinctur, wenn sie mit Bittermandelöl im Lichte geschüttelt wird. Bringt man endlich einen Tropfen Bittermandelöl auf eine blanke Kupferplatte, und lässt, indem man den Tropfen hin und her bewegt, directes intensives Sonnenlicht darauf fallen, so bilden sich alsbald Krystalle von benzoësaurem Kupferoxyd. Dieser interessante Versuch beweist, dass indem sich das Bittermandelöl zu Benzoësäure oxydirt, der Sauerstoff ozonisirt und dadurch fähig wird, das Kupfer schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Kupferoxyd zu oxydiren und dass diese Ozonisation nur unter Einwirkung des Lichtes erfolgt.

Saures schweflig-saures Benzaldehyd-Natron.

Auch das übrige Verhalten des Bittermandelöls ist das eines Aldehydes; es wird durch alle oxydirenden Agentien in Benzoësäure verwandelt, und mit doppelt schwefligsauren Alkalien vereinigt es sich zu krystallisirenden Doppelverbindungen; so bildet sich beim Schütteln mit einer concentrirten Lösung von doppelt-schwefligsaurem Natron die Verbindung  $C_{14}H_6O_2, NaO.2SO_2 + 2aq.$  Mit Kali liefert es zwar kein Aldehydharz, geht aber in eine krystallisirte isomere Modification

das Benzoïn:  $C_{28}H_{12}O_4$ , deren Aequivalent sonach doppelt so gross ist wie das des Bittermandelöls, über.

Wird Bittermandelöl mit einer alkoholischen Kalilösung erhitzt, so bildet sich benzoësaures Kali und Benzalkohol (vergl. S. 295):



Durch schmelzendes Kalihydrat wird es in Benzoëssäure unter Entwicklung von Wasserstoff verwandelt.

Das Bittermandelöl liefert eine grosse Reihe von Substitutionsproducten und anderen Derivaten. Wir werden diejenigen davon, die für die Entwicklung des Systems wichtig sind, weiter unten noch berühren. Praktisches Interesse besitzen sie nicht.

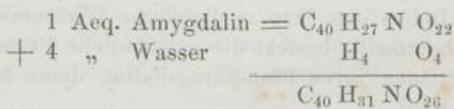
Dem thierischen Organismus einverleibt, erscheint es im Harn als Hippursäure wieder.

Das Bittermandelöl geht im thierischen Organismus in Hippursäure über.

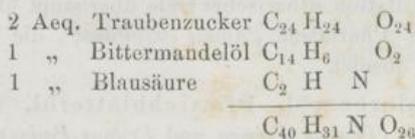
Bildung.

Amygdalinbildung.

**Bildung.** Das Bittermandelöl hat seinen Namen daher erhalten, weil es gewöhnlich aus den bitteren Mandeln durch Destillation derselben mit Wasser dargestellt wird. Es ist aber in den bitteren Mandeln nicht enthalten, sondern bildet sich erst durch eine Gährung, welche eintritt, wenn die bitteren Mandeln zerstoßen und mit Wasser befeuchtet werden. Bekanntlich haben die bitteren Mandeln keinen Geruch; werden sie aber mit Wasser zerstoßen, so tritt sogleich der Bittermandelölgeruch auf, ebenso, wenn man sie zwischen den Zähnen zerquetscht. Der Grund hiervon ist einfach der, dass in den bitteren Mandeln ein gährungsfähiger Körper, das Amygdalin:  $C_{40}H_{27}N O_{22}$ , enthalten ist, welcher in den süssen Mandeln fehlt, und gleichzeitig mit dem Amygdalin auch ein Ferment: das Emulsin, ein eiweissartiger Stoff, der sich ebensowohl in den süssen wie in den bitteren Mandeln findet, und der in dem Samen der bitteren Mandeln in eigenen Zellen enthalten zu sein scheint, die mit jenen, in welchen zunächst das Amygdalin gebildet wird, nicht unmittelbar communiciren. So wie aber bei Gegenwart von Wasser die bitteren Mandeln zerquetscht werden, findet sogleich die Einwirkung des Ferments: des Emulsins, auf das Gährungsmaterial: das Amygdalin, statt, und letzteres, welches wir später noch näher kennen lernen werden, spaltet sich in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker unter Aufnahme von Wasser.



geben:



Es wird also bei der Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser

neben Bittermandelöl und Zucker auch Blausäure gebildet, eines der heftigsten, gefährlichsten Gifte, und hieraus erklärt es sich, dass Mandelmilch, mit bitteren Mandeln bereitet, giftig wirkt, und dass käufliches Bittermandelöl, sehr unvollkommen gereinigt, weil blausäurehaltig, giftig ist, während das gereinigte nicht giftig ist.

Ausser durch Gährung des Amygdalins bildet sich aber das Bittermandelöl noch auf mehrfach andere Weise; so bei der Oxydation des Benzylalkohols durch Salpetersäure und Bleisuperoxyd, bei der Behandlung der Zimmtsäure, des Zimmtalkohols, des Styracins mit oxydirenden Agentien, bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Albuminate, bei der trockenen Destillation eines Gemenges von Ameisensäurem und benzoësaurem Kalk, und auf verschiedene andere Weise.

Die gewöhnlichste Methode der Darstellung des Bittermandelöls besteht darin, von fettem Oel durch Pressen befreite bittere Mandeln, mit Wasser zu einem Brei angerührt, 24 Stunden stehen zu lassen und hierauf zu destilliren. Das mit den Wasserdämpfen übergehende rohe blausäurehaltige Bittermandelöl, welches sich am Boden der Vorlage als eine schwere Oelschicht absetzt, wird, um es von Blausäure zu befreien, mit einer Lösung von Eisenchlorür und Kalkhydrat geschüttelt und rectificirt. Oder man schüttelt es auch wohl mit einer gesättigten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron, und zerlegt die mit kaltem Weingeist gewaschene Krystallmasse von zweifach-schwefligsaurem Bittermandelöl-Natron (s. oben) mit kohlen-saurem Natron.

Das bei der Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser übergehende Wasser der Vorlage ist eine Auflösung des Bittermandelöls, welche früher unter dem Namen *Aqua Amygdalarum amararum* häufiger ärztlich angewendet war, wie gegenwärtig. Es enthält natürlich geringe Mengen von Bittermandelöl und Blausäure. Dieselben Bestandtheile enthalten: *Aqua Laurocerasi*, Kirschchlorbeerwasser: erhalten durch Destillation der frischen Blätter von *Prunus Laurocerasus*,

*Aqua Cerasorum nigrorum*, Kirschwasser: erhalten durch Destillation der mit den Kernen zerstoßenen wilden Kirschen mit Wasser.

Diese Wasser enthalten Bittermandelöl und Blausäure, weil sie durch Destillation von Amygdalin- und Emulsin-haltenden Pflanzentheilen gewonnen werden. Indem man ihre medicinische Wirksamkeit nach ihrem Blausäuregehalte beurtheilt, besteht die gewöhnliche Prüfung ihres Wertes in der Ermittlung ihres Blausäuregehaltes, deren Methode weiter unten besprochen wird.

Bei der Destillation ätherischer Oele überhaupt übergehende Wasser nennt man in der Pharmacie „*Aquae destillatae*“, die meisten derselben sind gegenwärtig obsolet.

Das Kirschchlorbeeröl, Pfirsichblätteröl, und das Oel der Traubenkirsche (*Prunus Persica* und *Prunus Padus*) bestehen im Wesentlichen ebenfalls aus Bittermandelöl.

Warum aus bitteren Mandeln bereite Mandelmilch giftig wirkt.

Darstellung.

*Aqua Amygdalarum amararum.*

*Aqua Laurocerasi.*

*Aqua Cerasorum nigrorum.*

*Aquae destillatae.*

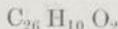
Kirschchlorbeeröl, Pfirsichblätteröl, Traubenkirschenöl.

## Benzoyl und Alkoholradicale.

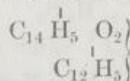
## Benzaceton.

Syn. Benzophenon, Benzoyl-Phenylür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Diese früher auch wohl Benzon genannte Verbindung ist ein Pro-Benzaceton. Benzaceton.  
 duct der trockenen Destillation des benzoësauren Kalks.

Sie stellt grosse, farblose, aromatisch riechende rhombische Prismen dar, die bei  $46^\circ C$ . schmelzen, und bei  $315^\circ C$ . ohne Zersetzung sich verflüchtigen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

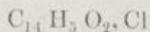
Beim Erhitzen mit Natronkalk zerfällt das Benzaceton in benzoësaures Natron und Phenylwasserstoff (Benzol), durch rauchende Salpetersäure wird es in Binitrobenzaceton übergeführt.

## Benzoyl und Salzbildner.

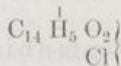
## Benzoylchlorür.

Syn. Chlorbenzoyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farbloses, stark lichtbrechendes brennbares Liquidum von durchdringendem, zu Thränen reizendem Geruch, von 1,196 specif. Gew. und  $196^\circ C$ . Siedepunkt. Sinkt im Wasser unter und zersetzt sich damit allmählich in Benzoësäure und Salzsäure: Benzoylchlorür.



Mit den Alkalisalzen anderer einbasischer Säuren oder benzoësauren Alkalien zusammengebracht, liefert es durch doppelte Zersetzung Anhydride, indem sich gleichzeitig ein Chlormetall bildet.

Mit Bromkalium gibt es

Benzoylbromür  $C_{14}H_5O_2 \left. \begin{array}{l} \\ Br \end{array} \right\}$  weiche, leicht schmelzbare Krystallblätter. Benzoylbromür und Benzoyljodür.

Mit Jodkalium

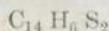
Benzoyljodür  $C_{14}H_5O_2 \left. \begin{array}{l} \\ J \end{array} \right\}$  gleichfalls krystallinische, leicht schmelzbare Masse.

## Benzoyl und Schwefel.

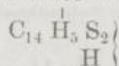
## Sulfobenzoylwasserstoff.

Syn. Sulfobittermandelöl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

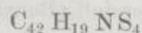


Sulfobittermandelöl.

Bildet sich beim Vermischen einer weingeistigen Lösung von Bittermandelöl mit Schwefelammonium.

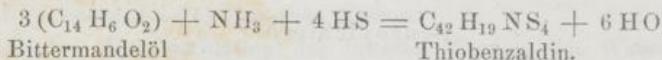
Weisses krystallinisches Pulver von unangenehmem Zwiebelgeruch bei 90° C. erweichend und bei höherer Temperatur sich in verschiedene Producte, worunter Schwefelwasserstoff, zersetzend.

## Thiobenzaldin.



Thiobenzaldin.

Diese Verbindung entspricht dem Thialdin der Acetylreihe und entsteht auch auf analoge Weise durch Behandlung des Bittermandelöls mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium:

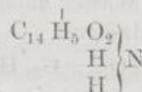


Bei 125° C. schmelzende, farblose Krystallblättchen von dem Sulfobittermandelöl ähnlichem, widrigem Geruch.

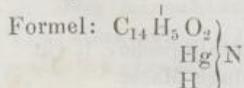
## Ammoniakderivate des Benzoyls.

## Benzoylamid.

Syn. Benzamid.

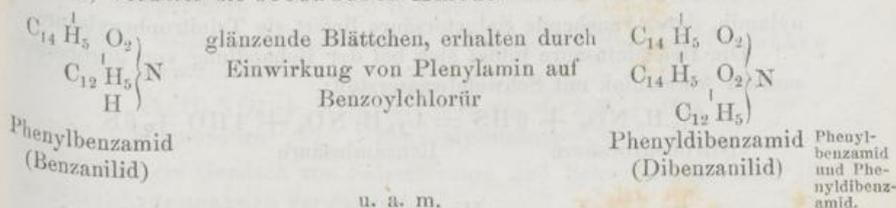


Das Benzamid krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 115° C. schmelzen, und bei höherer Temperatur sich unzersetzt verflüchtigen. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, in kochendem dagegen so wie in Alkohol und Aether löst es sich leicht auf. Beim Kochen mit Alkalien und starken Säuren zersetzt es sich in benzoësaures Ammoniak. Mit Chlorwasserstoffsäure und mit Quecksilber vereinigt es sich zu krystallisirbaren Verbindungen. Die Quecksilberverbindung hat die

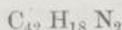


Das Benzamid kann auf verschiedene Weise erhalten werden: durch Behandlung von Benzoylchlorür mit Ammoniak, durch die Einwirkung des letzteren auf Benzoësäure-Anhydrid, auf benzoësaures Aethyl, — durch trockne Destillation eines Gemenges äquivalenter Mengen von benzoësaurem Natron und Salmiak, endlich bei Behandlung der Hippursäure mit Bleisuperoxyd.

Das Benzamid liefert mehrere Substitutionsproducte und sonstige Derivate, worunter die secundären Amide:



## Hydrobenzamid.



Mit Ammoniakflüssigkeit zusammengebracht, verwandelt sich das Bittermandelöl in Hydrobenzamid: Hydrobenzamid.



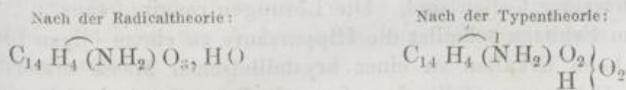
in Alkohol und Aether lösliche, bei 110° C. schmelzende, farblose Octäeder. Mit Säuren zerfällt es in Ammoniak und Bittermandelöl, durch Alkalien und durch Erhitzen für sich wird es ohne Aenderung der Zusammensetzung in eine organische Base: das Amarin, umgewandelt.

Das Amarin bildet in Alkohol und Aether leicht lösliche, vierseitige Prismen. Es reagirt alkalisch und bildet mit Säuren krystallisirbare Salze. Amarin.

Die Constitution des Hydrobenzamids und Amarins ist noch unermittelt.

## Benzoylamidosäure.

Syn. Benzaminsäure, Amidobenzoësäure.

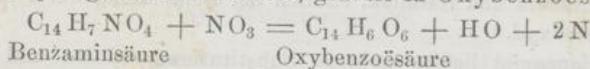


Farblose, kleine Nadeln und Krystallwarzen, beim Erhitzen schmelzend und theilweise unzersetzt sublimirend. In kaltem Wasser wenig, in heissem sowie in Alkohol und Aether löslich. Die Lösungen zersetzen sich an der Luft. Benzamin-  
säure.

Die Benzaminsäure bildet mit den Alkalien in Wasser und Alkohol

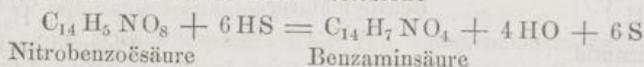
lösliche, nicht krystallisirende Salze, mit den Oxyden der schweren Metalle meist unlösliche Salze. Auch mit mehreren Säuren vereinigt sie sich zu krystallisirbaren Verbindungen, so namentlich mit Salpetersäure und Schwefelsäure.

Mit salpetriger Säure behandelt, geht sie in Oxybenzoësäure über:



Beim Erhitzen mit Platinschwamm zerfällt sie in Kohlensäure und Phenylamin, durch rauchende Salpetersäure liefert sie Trinitrophenylsäure.

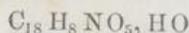
Die Benzaminsäure bildet sich bei der Behandlung von nitrobenzoesäurem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff:



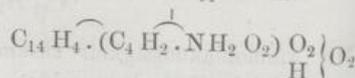
### Hippursäure.

Syn. Benzacetamidosäure?

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Hippur-  
säure.

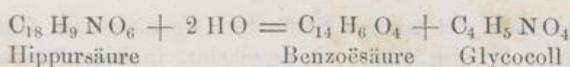
Ogleich die Constitution dieser Säure noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt ist, so besteht doch darüber kein Zweifel, dass sie einerseits zur Benzoësäure, und andererseits zum Glykokoll oder der Amidoessigsäure (Acetamidossäure) in natürlicher Beziehung steht; nicht nur zerfällt sie nämlich unter der Einwirkung verschiedener Agentien in diese beiden Stoffe, sondern kann auch durch Einwirkung von gewissen Benzoylverbindungen auf Acetamidossäure künstlich dargestellt werden. Man ist demnach nur über die Form nicht einig, in welcher diese Beziehungen in einer Formel ausgedrückt werden sollen. Nach der von uns angenommenen typischen Formel wäre die Hippursäure Benzacetamidossäure, d. h. Benzoësäure, in welcher 1 Aeq. H des Benzoyls durch das Radical der Amidoessigsäure vertreten wäre.

Die Hippursäure stellt grosse wohlausgebildete, milchweisse vierseitige Prismen dar, die geruchlos sind, schwach bitterlich schmeckend, in kochendem Wasser und Weingeist leicht, in kaltem Wasser und Aether aber schwieriger löslich sind. Die Lösungen reagiren sauer.

Wichti-  
gere Zer-  
setzungen.

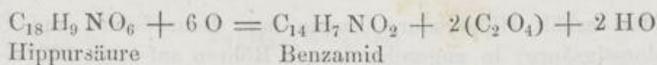
Beim Erhitzen schmilzt die Hippursäure zu einem öligen Liquidum, welches beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt; beim stärkeren Erhitzen zerfällt sie anfangs in Benzoësäure und benzoësaures Ammoniak, hierauf in Benzotrinitril (Phenylecyanür), Blausäure und einen harzartigen Körper.

Wird die Hippursäure mit Salzsäure, Schwefelsäure, oder anderen starken Säuren, oder mit Alkalien gekocht, so spaltet sie sich in Benzoësäure und Amidoessigsäure (Glykokoll):

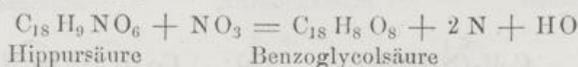


Eine ähnliche Zersetzung erleidet sie durch Fermente in alkalischen Flüssigkeiten, z. B. in faulendem Harn.

Mit Wasser und Bleisuperoxyd erwärmt, liefert die Hippursäure Benzamid, Kohlensäure und Wasser:



Durch salpetrige Säure endlich wird sie in Benzoglycolsäure (s. unten) verwandelt:



Durch ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure wird sie in Nitrohippursäure verwandelt.

Mit Basen vereinigt sich die Hippursäure zu den hippursäuren Salzen, die krystallisirbar und meist in Wasser löslich sind. Die Lösungen der hippursäuren Salze werden durch stärkere Säuren unter Ausscheidung der Hippursäure zersetzt.

Der hippursäure Kalk  $C_{18}H_8NO_4 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} O_2 + 3 \text{ aq.}$  krystallisirt in Säulen oder Blättchen.

Das hippursäure Silber  $C_{18}H_8NO_4 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} O_2$  in farblosen, seideglänzenden Nadeln.

Vorkommen und Bildung. Die Hippursäure ist eines der Producte des thierischen Stoffwechsels, und insbesondere des Stoffwechsels der Pflanzenfresser. Sie ist nämlich ein normaler Bestandtheil des Harns pflanzenfressender Säugethiere, vor Allem der Pferde, dann aber auch des Rindes, der Ziege, des Schafes, des Hasen, des Elephanten, der Kameele u. a. m. Im menschlichen Harn ist sie bei gesunden Individuen und normaler Nahrung nur in geringer Menge vorhanden, allein bei ausschliesslicher Pflanzenkost vermehrt sie sich darin derart, dass ihre Menge der im Harn von Herbivoren vorkommenden gleichkommt; auch bei *Diabetes mellitus* nimmt ihre Menge im Menschenharn zu. Ausserdem wurde sie im Blute der Rinder und Pferde, in den Excrementen von *Testudo graeca*, gewisser Schmetterlinge und Habichtsmotten, und in den Hautschuppen bei einer Ichthyosis genannten Hautkrankheit nachgewiesen. Auch in den Nebennieren von Pflanzenfressern scheint sie enthalten zu sein.

Vorkommen und Bildung.

Die Hippursäure ist eine Verbindung, deren Erzeugung in unserem Organismus ganz willkürlich hervorgerufen werden kann, d. h. die wir selbst in unserem Organismus künstlich darstellen können. Wenn wir nämlich Benzoësäure geniessen, so verwandelt sich diese Säure, in unserem Organismus die Elemente der Amidoessigsäure aufnehmend, in Hippursäure, welche im Harn dann in reichlicher Menge nachzuweisen ist.

Willkürliche Erzeugung derselben im Thierorganismus.

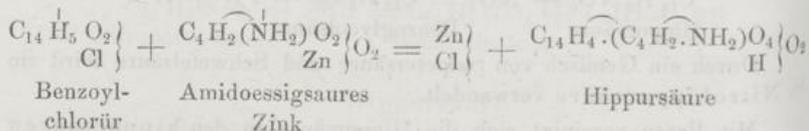
314 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicalc.

Ebenso verwandeln sich andere Stoffe im Organismus in Hippursäure, solche nämlich, die sich dabei, wie es scheint, in Benzoëssäure verwandeln, und dann erst in Hippursäure übergehen: Bittermandelöl, Zimmtsäure u. a. m.

Synthetische Erzeugung derselben.

Auch auf synthetischem Wege lässt sich die Hippursäure künstlich darstellen.

Man erhält Hippursäure, wenn man Benzoëssäure und Glycocoll (Amidoessigsäure) in zugeschmolzenen Röhren auf etwa 160°—180° C. erhitzt; ferner durch Behandlung von Chlorbenzoyl mit amidoessigsaurem Zink. Den Vorgang versinnlicht nachstehende typische Formelgleichung:



Darstellung.

Die gewöhnlichste Art der Darstellung der Hippursäure besteht darin, frischen Pferdeharn mit Kalkmilch vermischt einige Minuten lang zu kochen, hierauf zu coliren, rasch auf ein geringeres Volumen einzudampfen, und aus der eingedampften, hippursäuren Kalk enthaltenden Lösung die Hippursäure durch Salzsäure zu fällen. Durch Umkrystallisiren wird sie gereinigt.

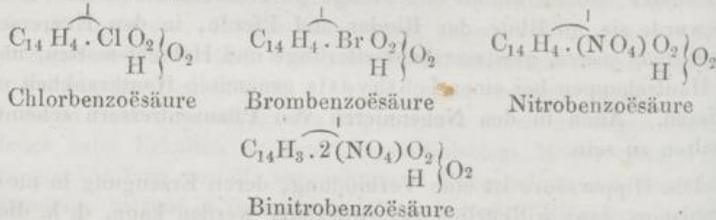
Nimmt man faulen Pferdeharn, so erhält man keine Hippursäure, sondern Benzoëssäure, ebenso soll auch nach angestrenzter Arbeit der Pferde, der Harn derselben nur Benzoëssäure enthalten.

Gechlorte, gebromte und nitrirte Substitutionsproducte der Benzoylverbindungen.

Die Substitutionsproducte der Benzoylverbindungen sind ausserordentlich zahlreich, wir heben daher nur die wichtigeren hervor.

Derivate der Benzoëssäure.

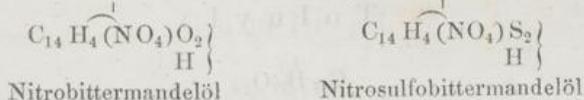
Aus der Benzoëssäure erhält man bei geeigneter Behandlung die Substitutionsderivate:



Die Nitrobenzoëssäure geht im Organismus in Nitrohippursäure über.

Die Nitrobenzoëssäure: weisse Nadeln und Blättchen, bei 127° C. schmelzend, bei stärkerem Erwärmen sublimirend. Durch Schwefelammonium wird die Nitrobenzoëssäure in Benzaminsäure verwandelt; im thierischen Organismus geht sie in Nitrohippursäure über.

Aus dem Bittermandelöl sind dargestellt:

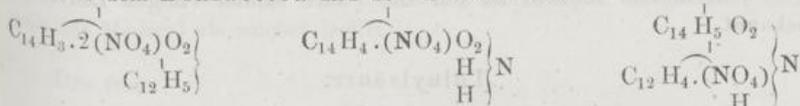


Nitrobittermandelöl

Nitrosulfobittermandelöl

Derivate  
des Bitter-  
mandelöls,

Aus dem Benzacetone und dem Benzamid:



Binitrobenzacetone

Nitrobenzamid

Benznitranilid

u. a. m.

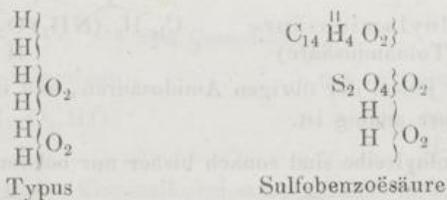
des Benz-  
acetons  
und Benz-  
amids.

## Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Benzoësäure.

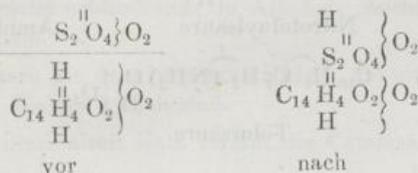
Durch Einwirkung der Dämpfe des Schwefelsäureanhydrides auf Benzoësäure erhält man eine Sulfurylverbindung, die Sulfobenzoësäure, eine zweibasische nur schwierig krystallisirbare Säure von der Formel:  $C_{14}H_6S_2O_{10}$ .

Sulfoben-  
zoësäure.

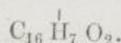
Ueber die rationelle Formel dieser Verbindungen ist noch keine vollständige Uebereinstimmung erzielt. Einige Chemiker nehmen an, dass darin neben dem Radical der Schwefelsäure: Sulfuryl, kein Benzoyl mehr enthalten sei, sondern ein aus dem Benzoyl durch Verlust von 1 Aeq. H zweiatomig gewordenes Radical:  $C_{14}H_4O_2$ . Die Formel der Sulfobenzoësäure wäre dann von einem gemischten Typus in nachstehender Weise abzuleiten:

Ansichten  
über ihre  
chemische  
Constitu-  
tion mit  
Zugrunde-  
legung  
der ge-  
mischten  
Typen.

und ihre Bildung würde sich wie folgt schematisch versinnlichen lassen:



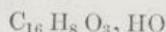
T o l u y l.



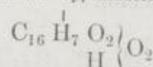
Von diesem Radical ist nur die Säure sammt einigen Derivaten bekannt.

Toluylsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Toluylsäure

Feine weisse Nadeln, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Beim Erwärmen schmelzend und hierauf unzersetzt sublimirend.

geht im thierischen Organismus in die der Hippursäure homologe Tolursäure über.

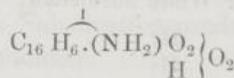
Verwandelt sich durch rauchende Salpetersäure in Nitrotoluylsäure, liefert bei der Destillation mit überschüssigem Kalk Toluol; im thierischen Organismus verwandelt sie sich in die der Hippursäure homologe Tolursäure:  $C_{10} H_{11} NO_6$ , die demnach als Tolacetamid säure aufgefasst werden kann.

Mit Basen bildet sie die toluylsauren Salze, die meist krystallisirbar und in Wasser löslich sind.

Man erhält die Toluylsäure durch Behandlung des Cymols mit Salpetersäure.

Wird die Nitrotoluylsäure mit Schwefelammonium behandelt, so erhält man die

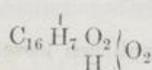
Toluylamidosaure  
(Toluaminsäure)



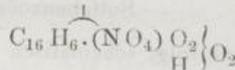
Toluaminsäure.

deren Charakter jenem der übrigen Amidosäuren, und insbesondere dem der Benzaminsäure analog ist.

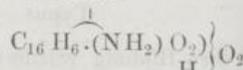
Von der Toluylreihe sind sonach bisher nur bekannt:



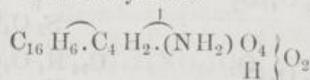
Toluylsäure



Nitrotoluylsäure



Amidotoluylsäure



Tolursäure

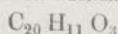


Beim Durchgang durch den Organismus geht die Cuminsäure unverändert in den Harn über.

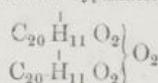
Man erhält die Cuminsäure, indem man auf geschmolzenes Aetzkali Cuminaldehyd oder Römisch-Kümmelöl tropfen lässt, die Masse in Wasser löst, und aus der Lösung die Cuminsäure durch Salzsäure fällt. Auch bei der Behandlung von Cuminalkohol (Cymylalkohol) mit Kalihydrat wird die Säure erhalten.

### Cuminsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



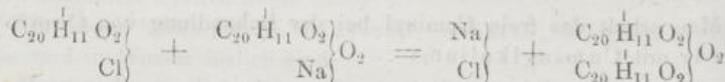
Nach der Typentheorie:



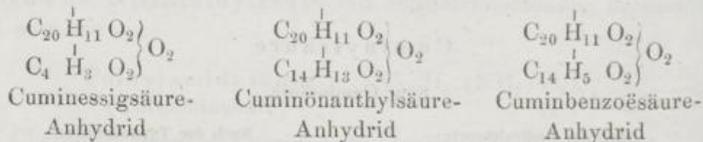
Cumin-  
säurean-  
hydrid

Dickes, farbloses Oel, mit der Zeit sich in glänzende rhombische Krystalle verwandelnd, und an feuchter Luft in Cuminsäure übergehend. Durch Ammoniak wird es in Cuminamid übergeführt.

Wird erhalten bei der Behandlung von Cuminylchlorür mit cuminsaurem Natron, oder bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf letzteres:



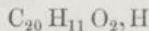
Auch mehrere gemischte Anhydride des Cuminyls sind dargestellt, unter andern:



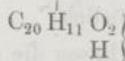
### Cuminylwasserstoff.

Syn. Cuminylaldehyd, Cuminaldehyd. Cuminol.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Cuminol.

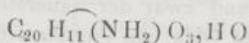
Oelige, aromatisch nach Kümmelöl riechende, scharf und brennend schmeckende Flüssigkeit, bei 320° C. siedend. Verhält sich wie ein Aldehyd. Entsteht aus dem Cuminalkohol durch Verlust von 2 Aeq. H. geht durch Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Salpetersäure, Kalihydrat, auch schon beim Kochen an der Luft unter Aufnahme von 2 O in Cuminsäure über, und verbindet sich mit den zweifach-schwefeligen Alkalien.



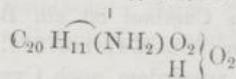
Cuminylamidosäure.

Syn. Cuminaminsäure, Amidocuminsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Cumin-  
aminsäure.

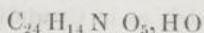
Wird durch Reduction der Nitrocuminsäure mit Schwefelammonium oder mit Eisenfeile und Essigsäure erhalten, und stellt farblose, in Alkohol, Aether und kochendem Wasser leicht lösliche tafelförmige Krystalle dar. Verbindet sich nach der Weise der Amidosäuren überhaupt mit Säuren und mit Basen.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure geht sie in Oxycuminsäure,  $C_{20}H_{12}O_6$ , über.

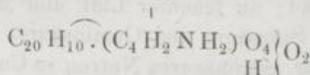
Cuminaacetamidosaure.

Syn. Cuminursäure.

Nach der Radicaltheorie:



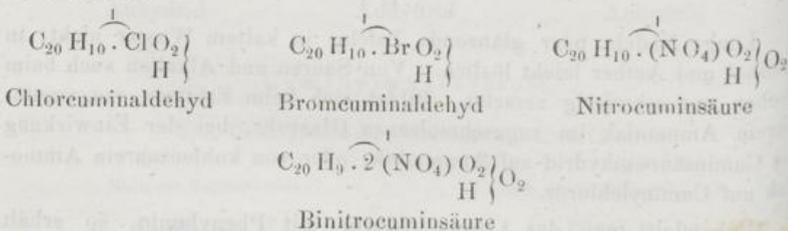
Nach der Typentheorie:



Cuminur-  
säure.

Diese der Hippursäure homologe Säure wird durch Behandlung von Chlorcuminyll mit acetamidosaurem Silberoxyd (Glykokoll-Silberoxyd) erhalten, sie ist krystallisirbar, gibt wohlcharakterisirte Salze, und spaltet sich analog der Hippursäure durch Behandlung mit Säuren in Cuminursäure und Glykokoll.

Von Substitutionsproducten der Cuminyllreihe sind folgende zu erwähnen:



Sie bieten kein praktisches Interesse dar.

## Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.

### Vierte Reihe.

Da diese Radiale keine homologe Reihe bilden, so kann eine allgemeine Formel dafür nicht gegeben werden. Sie stehen zur vorigen Reihe, insbesondere der Phenyl- und Benzoylgruppe, in sehr naher Beziehung, und werden daher zweckmässig in eine Gruppe zusammengefasst, hier angeschlossen.

Diese Radiale sind folgende:

Alkoholradiale:		Säureradiale:	
Styryl	$C_{18}H_9$	Cinnamyl	$C_{18}H_7O_2$
Anisoyl <sup>1)</sup>		Anisyl	$C_{16}H_7O_4$
—	—	Cumaryl	$C_{18}H_7O_4$

Früher wurde zu dieser Gruppe gewöhnlich auch das Salicyl:  $C_{14}H_5O_4$ , das Radical der Salicylsäure, gezählt, und man hatte namentlich auf die einfache Beziehung aufmerksam gemacht, in der folgende Radiale zu einander stehen:

Benzoyl	$C_{14}H_5O_2$	Toluyll	$C_{16}H_7O_2$	Cinnamyl	$C_{18}H_7O_2$
Salicyl	$C_{14}H_5O_4$	Anisyl	$C_{16}H_7O_4$	Cumaryl	$C_{18}H_7O_4$

Es erscheinen nämlich Salicyl, Anisyl und Cumaryl als höhere Oxyde des Benzoyls, Toluylls und Cinnamyls. Nachdem aber schon seit längerer Zeit die einbasische Natur der Salicylsäure zweifelhaft war, haben neuere Untersuchungen so gewichtige Gründe dafür beigebracht, dass die Salicylsäure eine zweibasische sei, dass es gerathen scheint, von den sonstigen Analogien der Salicylsäure abzusehen, und sie weiter unten erst abzuhandeln. Wir werden dann auch darauf hinweisen, inwiefern es noch Anhaltspunkte für die Existenz eines Radicals  $C_{14}H_5O_4$  gibt

<sup>1)</sup> Die Existenz dieses Radicals ist noch zweifelhaft, da sich die Zusammensetzung des Anisalkohols, vergl. S. 329, damit nicht in Uebereinstimmung bringen lässt.

322 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale und inwiefern diese Anhaltspunkte aber nicht mehr genügend scheinen, um den Gegenständen das Gleichgewicht zu halten.

Der allgemeine Charakter der Verbindungen der Radiale der vierten Reihe zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem der Phenyl- und Benzoylverbindungen, in die sie auch zum Theil übergeführt werden können.

Genauer gekannt sind zunächst die Säuren, und zwar sind dies:

Zimmtsäure	$C_{18}H_8O_4$
Anisylsäure	$C_{16}H_8O_6$
Cumarsäure	$C_{18}H_8O_6$

a. Alkoholradiale.

Styryl.

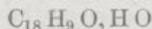


Es sind nur folgende Verbindungen dieses Radicals bekannt:

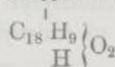
Styrylalkohol.

Syn. Zimmtalkohol, Styryloxyhydrat, Styron.

Nach der Radicaltheorie:



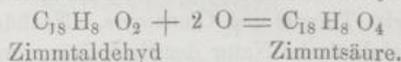
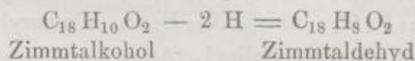
Nach der Typentheorie:



Styrylalkohol, Styron.

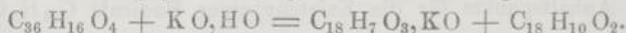
Farblose, seidenglänzende, angenehm aromatisch nach Hyacinthen riechende Nadeln, bei 33°C. schmelzend, und bei 250°C. sich unzerseht verflüchtigend. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Durch Oxydationsmittel geht er anfänglich in Zimmtöl, sein Aldehyd, hierauf in Zimmtsäure, seine eigenthümliche Säure, über.



Salpetersäure verwandelt ihn in Zimmtsäure und Bittermandelöl. Schwefelsäure gibt, wie es scheint, Zimmtäther oder Styryloxyd.

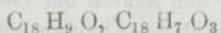
Man erhält den Zimmtalkohol oder Styrylalkohol durch Behandlung des zimmtsauren Styryläthers (Styracin) mit Kalilauge:



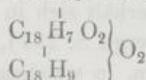
Zimmtsäure-Styryläther.

Syn. Zimmtsäure-Zimmtäther, Styracin.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Büschelförmig vereinigte farblose Krystallnadeln, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol und in Aether. Schmilzt bei 44° C.

Zimmt-  
säure-Sty-  
ryläther  
(Styracin)

Liefert mit Kalilauge destillirt zimmtsäures Kali und Styrylalkohol, mit Chromsäure oder Salpetersäure aber behandelt, Bittermandelöl und Benzoësäure.

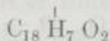
Der Zimmtsäure-Styryläther oder das Styracin ist im flüssigen *Storax*, einem in den Handel kommenden Balsame enthalten, der wahrscheinlich aus *Altingia*-Arten (*Altingia excelsa*) gewonnen wird, und ausserdem noch freie Zimmtsäure und Styrol enthält. Auch im *Perubalsam*, aus dem Saft von *Myroxylon peruiiferum* gewonnen, ist Styracin enthalten.

ist im *Bal-  
samum  
Storacis*  
enthalten

Man erhält aus dem flüssigen *Storax* das Styracin, indem man ihn mit kohlen-saurem Natron auskocht, den Rückstand mit kaltem Alkohol behandelt, und hierauf denselben mit heissem Alkohol behandelt, woraus beim Erkalten das Styracin krystallisirt.

b. Säureradiale.

Cinnamyl.

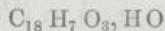


Von diesem Radical sind nachstehende Verbindungen bekannt:

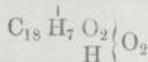
Cinnamylsäure.

Syn. Zimmtsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

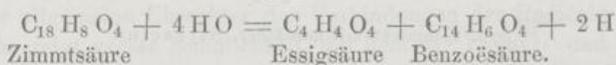


Farblose rhombische Prismen, bei 137° C. schmelzend, bei 290° C. unter partieller Zersetzung kochend, in kaltem Wasser wenig löslich, leichter aber in kochendem und in Alkohol.

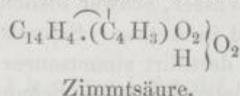
Zimmt-  
säure.

Die Zimmtsäure wird durch die meisten zersetzenden Agentien in

324 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradical- Benzoylverbindungen verwandelt; so zerfällt sie beim Schmelzen mit Kalihydrat in Benzoësäure und Essigsäure.



Sie verhält sich in dieser Beziehung den Säuren der Oelsäuregruppe ähnlich (vergl. S. 267), und so wie diese als fette Säuren betrachtet werden können, in welchen 1 Aeq. H durch das Radical Acetyl  $\text{C}_2\text{H}_3$  ersetzt ist, so kann man die Zimmtsäure betrachten als Benzoësäure, in der 1 Aeq. nichttypischen Wasserstoffs durch Acetyl  $\text{C}_2\text{H}_3$  ersetzt ist.



Bleisuperoxyd verwandelt sie in Bittermandelöl und benzoësaures Bleioxyd, chromsaures Kali und Schwefelsäure in Bittermandelöl, Salpetersäure in Bittermandelöl und Benzoësäure u. s. w.

Mit Basen bildet die Zimmtsäure die zimmtsäuren Salze, von welchen die mit alkalischer Basis in Wasser leicht löslich, die übrigen dagegen schwer löslich oder unlöslich sind.

Vorkommen.

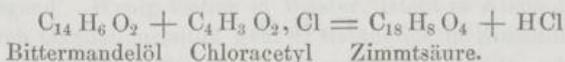
Die Zimmtsäure ist im flüssigen Storax, im Perubalsam, in altem Zimmtöl, im Tolubalsam enthalten und bildet sich durch Oxydation des Styrylalkohols und seines Aldehyds: des Cinnamylwasserstoffs.

Darstellung.

Man erhält sie am besten aus dem Storax, indem man denselben mit kohlensaurem Natron auskocht, die Lösung filtrirt, und durch Salzsäure die Zimmtsäure ausfällt. Durch Umkrystallisiren wird sie gereinigt.

Künstliche synthetische Darstellung der Zimmtsäure.

Auf synthetischem Wege lässt sich künstlich die Zimmtsäure durch längeres Erhitzen von äquivalenten Mengen von Chloracetyl und Bittermandelöl (Benzoësäurealdehyd) in zugeschmolzenen Glasröhren darstellen.

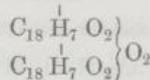


#### Zimmtsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie

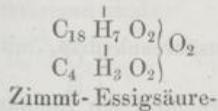


Zimmtsäureanhydrid.

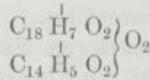
Mikroskopische Nadeln, bei 127° C. schmelzend, in kaltem Alkohol nicht, in kochendem wenig löslich, bei Behandlung mit Wasser in Zimmtsäure übergehend.

Bildet sich bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf zimmtsäures Natron.

Auch gemischte Anhydride des Cinnamyls sind dargestellt:



Zimmt-Essigsäure-

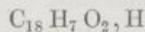


Zimmt-Benzoësäure-Anhydrid.

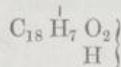
### Cinnamylwasserstoff.

Syn. Zimmtsäurealdehyd, Zimmtöl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Der Cinnamylwasserstoff bildet den Hauptbestandtheil des ätherischen Zimmtöls: *Oleum Cinnamomi* und *Oleum Cassiae aethereum*, die durch Destillation der Rinde von *Laurus Cinnamomum*, und der Rinde und Blüthen von *Laurus Cassia* mit Wasser gewonnen werden. Das Zimmtöl ist farblos, dunkelt aber an der Luft bald nach, riecht penetrant nach Zimmt, verharzt an der Luft allmählich, und siedet zwischen 220° bis 225° C. Es ist ein Ozonträger.

Cinnamylwasserstoff.

*Oleum Cinnamomi aethereum.*

Ausser Cinnamylwasserstoff enthält das Zimmtöl noch einen Kohlenwasserstoff, und wenn es alt ist, gewöhnlich auch noch Zimmtsäure.

Um den reinen Cinnamylwasserstoff daraus abzuschneiden, schüttelt man das Zimmtöl mit einer concentrirten Lösung von zweifach schwefligsaurem Kali, wobei sich die Verbindung des Cinnamylwasserstoffs mit ersterem in Krystallen abscheidet. Man zerlegt dieselbe durch verdünnte Schwefelsäure. Durch den Sauerstoff der Luft, rascher bei Gegenwart von Platinschwarz, wird der Cinnamylwasserstoff in Zimmtsäure verwandelt. Er verhält sich überhaupt wie ein Aldehyd.

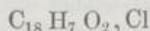
Concentrirte Salpetersäure gibt damit eine krystallisirbare Verbindung; beim Kochen damit liefert er Bittermandelöl und Benzoësäure.

Das Zimmtöl, respective der Cinnamylwasserstoff, kann auch künstlich dargestellt werden, und zwar auf verschiedene Weise: durch Einwirkung von Platinschwarz auf Styrylalkohol (Styron), durch Einwirkung von Acetylwasserstoff, oder Acetaldehyd auf Bittermandelöl bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure, endlich durch trockene Destillation eines Gemisches von zimmtsäurem und ameisensäurem Kalk.

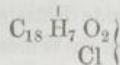
Künstliche Darstellung des Zimmtöls.

### Cinnamylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Schweres bei 262° C. siedendes Oel, an feuchter Luft sich rasch in

Cinnamylchlorür.

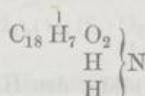
Salzsäure und Zimmtsäure umsetzend. Durch Alkohol wird es in Zimmtsäureäther übergeführt.

Mit zimmtsaurem Natron gibt es Zimmtsäureanhydrid, mit Ammoniak Cinnamid, mit Phenylamin Cinnanilid.

Wird bei der Destillation von Phosphorchlorid mit Zimmtsäure erhalten.

### Cinnamylamid.

Syn. Cinnamid.

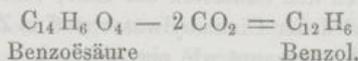


Cinnamid. In heissem Wasser und Alkohol lösliche Krystallnadeln. Durch Einwirkung des Ammoniaks auf Cinnamylchlorür dargestellt.

Durch Einwirkung von Phenylamin auf Cinnamylchlorür erhält man

Cinnanilid. das Cinnanilid:  $\left. \begin{array}{l} C_{18} H_7 O_2 \\ C_{12} H_5 \\ H \end{array} \right\} N$ , ein secundäres Amid.

Der Phenylwasserstoff oder das Benzol wird, wie bereits S. 285 auseinandergesetzt wurde, neben anderen Bildungsweisen auch durch trockene Destillation der benzoësauren Salze gewonnen, und es steht das Benzol zur Benzoëssäure in einem einfachen Verhältnisse. Es geht nämlich letztere in ersteres durch Verlust von Kohlensäure über:



Die zimmtsauren Salze verhalten sich auch in dieser Beziehung den benzoësauren analog, sie liefern nämlich das sogenannte

### Cinnamol (Styrol).

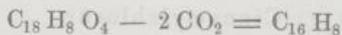
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Das Hydrür eines sonst nicht bekannten Radicals.



Styrol.

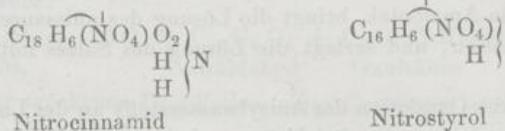
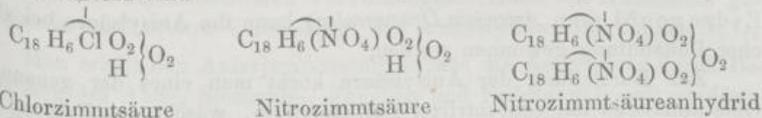
Farblose, stark lichtbrechende, dem Benzol ähnlich riechende, bei 145°C. siedende Flüssigkeit von 0,924 specif. Gewicht.

Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Ist im flüssigen Storax des Handels enthalten, woraus es leicht durch Destillation mit Wasser erhalten werden kann.

Die Cinnamylreihe liefert ziemlich zahlreiche Substitutionsproducte. Die wichtigeren sind:

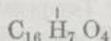
Substitutionsproducte der Cinnamylreihe.



Auch ein Sulfozimmtaldehyd  $C_{15}H_7S_2$

und eine Sulfozimmtsäure, analog der Sulfobenzoesäure, sind dargestellt.

### Anisyl.



Die Verbindungen dieses Radicals sind folgende:

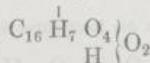
Anisylsäure.

Syn. Anissäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farb- und geruchlose lange Nadeln, in kaltem Wasser wenig, dagegen leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Bei 175° C. schmilzt die Anisylsäure, und sublimirt in höherer Temperatur unzersetzt. Bei der Destillation mit caustischem Baryt liefert die Anisylsäure unter Verlust von Kohlensäure Anisol (Phenyl-Methyläther, vergleiche S. 284):



Mit den Basen bildet die Anisylsäure die anisylsauren Salze. Dieselben sind meistens schön krystallisirt, und die Verbindungen mit den Alkalien in Wasser löslich.

Auch die Methyl- und Aethyläther der Anisylsäure sind dargestellt.

Die Anisylsäure ist eines der Oxydationsproducte, welche man durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Stearopten (den festen Theil) des Anisöls: des Oels durch Destillation der Samen von *Pimpinella*

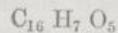
*anisum* mit Wasser gewonnen, erhält. Auch aus dem Sternanisöl (von *Ilicium anisatum*), dem Fenchelöl (von *Anethum foeniculum*), und Esdragonöl (von *Artemisia Dracunculus*) kann die Anisylsäure bei gleicher Behandlung gewonnen werden.

Zur Darstellung der Anisylsäure kocht man eines der genannten Oele anhaltend mit concentrirter Salpetersäure, wäscht das Product mit Wasser, löst in Ammoniak, bringt die Lösung des anissauren Ammoniaks zur Krystallisation, und zerlegt die Lösung des Salzes mit einer stärkeren Säure.

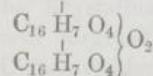
Auch durch Oxydation des Anisylwasserstoffs an der Luft oder durch Oxydationsmittel kann die Anisylsäure erhalten werden.

#### Anisylsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Seidenartige, concentrisch gruppirte Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Das Anisylsäureanhydrid schmilzt bei 99° C. und destillirt in höherer Temperatur.

Anisyl-  
säurean-  
hydrid.

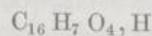
Durch langes Kochen mit Wasser oder wässerigen Alkalien wird es in Anisylsäure verwandelt.

Wird erhalten durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf anisylsaurer Natron.

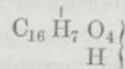
#### Anisylwasserstoff.

Syn. Anisylaldehyd, Anisal, Anisylige Säure.

Nach der Radicaltheorie:

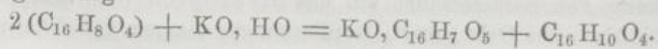


Nach der Typentheorie:



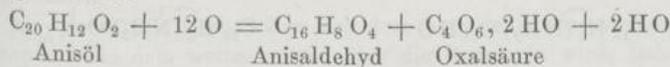
Anisal-  
dehyd.

Gelbes aromatisch riechendes Liquidum von brennendem Geschmack, welches an der Luft rasch nachdunkelt. Der Anisylwasserstoff siedet bei etwa 253° C., hat ein specif. Gewicht von 1,09, ist in Wasser nur wenig, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich, und verhält sich im Uebrigen wie ein Aldehyd. Durch Oxydation an der Luft und auf anderem Wege geht er in Anisylsäure über, durch weingeistiges Kali wird er in anisylsaurer Kali und einen alkoholähnlichen Körper: den Anisalkohol:  $C_{16} H_{10} O_4$  verwandelt, der harte farblose glänzende Nadeln darstellt, die bei 23° C. schmelzen, und bei 248° C. sieden, und durch Oxydation in Anisaldehyd und Anisylsäure übergehen. Die Constitution dieses Körpers ist noch nicht genügend erforscht. Seine Bildung erfolgt nach der Formelgleichung:



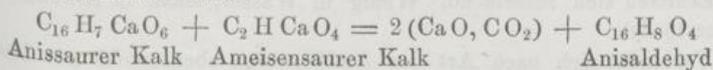
Mit den doppelt schwefligsauren Alkalien vereinigt sich der Anisylwasserstoff zu krystallisirbaren Verbindungen. Auch mit Ammoniak gibt er eine krystallisirbare Verbindung: das Anishydramid,  $C_{48}H_{24}N_2O_6$ .

Man erhält den Anisylwasserstoff, so wie die Anisylsäure durch Behandlung des Anis-, Sternanis-, Fenchel- und Esdragonöls mit verdünnter Salpetersäure:



Anisöl                      Anisaldehyd                      Oxalsäure

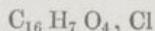
ferner bei der trockenen Destillation eines Gemenges von anisylsaurem und ameisensaurem Kalk:



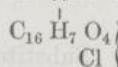
Anissaure Kalk      Ameisensaure Kalk                      Anisaldehyd

### Anisylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

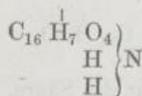


Oeliges, penetrant riechendes, bei  $262^\circ C$ . siedendes Liquidum, an feuchter Luft sich rasch in Anissäure und Salzsäure umsetzend. Anissaures Natron gibt damit Anissäureanhydrid, Weingeist: Anissäureäthyläther, Ammoniak: Anisamid. Anisylchlorür.

Bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Anisylsäure.

### Anisylamid.

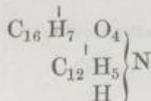
Syn. Anisamid.



Feste weisse Masse, beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung in Prismen krystallisirend. Anisamid.

Entsteht bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf Anisylchlorür. Anilin gibt mit letzterem das

Anisanilid



Anisanilid.

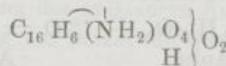
## Anisylamidosaure.

Syn. Anisaminsäure, Amido-Anissäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Anisamin  
säure.

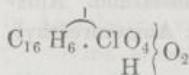
Prismatische Krystalle, bei mässiger Wärme schmelzend, bei stärkerem Erhitzen sich zersetzend. Wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich.

Verbindet sich nach Art der Amidosäuren ebensowohl mit Basen wie mit Säuren. Gibt bei der Destillation mit Baryt Anisidin.

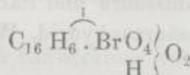
Man erhält die Anisaminsäure durch Behandlung der Nitranisylsäure mit Schwefelammonium.

## Substitutionsproducte der Anisylreihe.

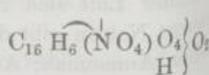
Es mögen hier folgende aufgezählt werden:



Chloranissäure

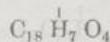


Bromanissäure



Nitranissäure.

## C u m a r y l.

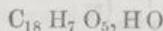


Von diesem Radical ist nur die Säure, und diese selbst ziemlich unvollkommen gekannt.

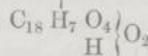
## Cumarylsäure.

Syn. Cumarsäure, Cumarinsäure.

Nach der Radicaltheorie:



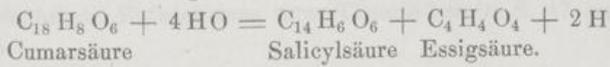
Nach der Typentheorie:

Cumar-  
säure.

Krystallisirt in sehr glänzenden, farblosen Nadeln, die geruchlos sind, bitter schmecken, bis 190° C. schmelzen, und in höherer Temperatur sublimiren, wobei sie aber eine theilweise Zersetzung erleiden.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat geht sie unter Wasserstoffentwickelung

lung in Salicylsäure über. Daneben wird wahrscheinlich Essigsäure gebildet nach der Gleichung:



Mit Basen bildet sie die cumarsauren Salze. Dieselben sind noch wenig studirt.

Man erhält die Cumarsäure aus dem Cumarin, einem sogenannten Stearopten, von dem weiter unten näher die Rede sein wird, indem man dasselbe mit concentrirter Kalilauge kocht. Das Cumarin:  $C_{18}H_6O_4$ , nimmt dabei 2 Aeq. Wasser auf und verwandelt sich in Cumarsäure.