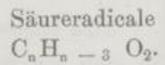
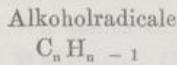


Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

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 . . . . .	$C_{44} H_{42} O_4$

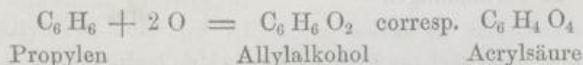
Säuren der Oelsäuregruppe.

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.

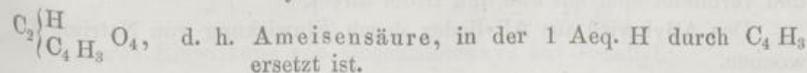
Die Säuren der Oelsäuregruppe sind theils fest, theils flüssig, und dann ölartig, die festen sind sämmtlich leicht schmelzbar, die flüssigen theils flüchtig, theils nichtflüchtig. In ihren Verbindungsverhältnissen gleichen sie den eigentlichen fetten Säuren.

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

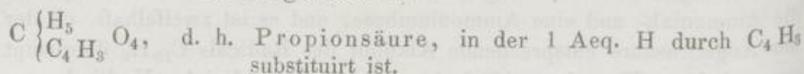


Man kann diese Säuren ferner betrachten als fette Säuren, in welchen 1 Aeq. H durch das Radical Acetoyl  $C_4 H_3$  ersetzt wäre.

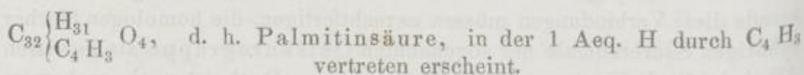
So wäre die Acrylsäure:



Die Angelicasäure:



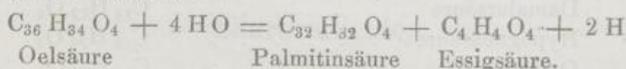
Die Oelsäure:



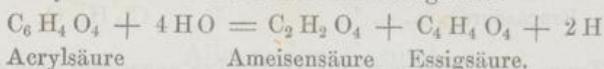
u. s. w.

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.

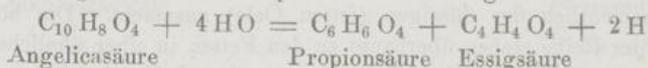
So zerfällt die Oelsäure unter Aufnahme von 4 HO in Palmitinsäure, Essigsäure und Wasserstoff:



Die Acrylsäure in Ameisensäure und Essigsäure:



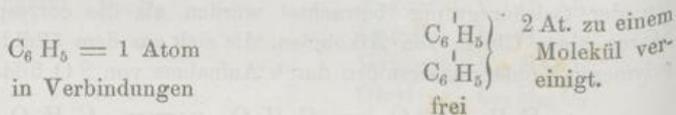
Die Angelicasäure in Propionsäure und Essigsäure:



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.

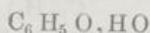
Das freie Allyl ist eine sehr flüchtige, gleichzeitig nach Aether und Meerrettig riechende Flüssigkeit, die bei 59° C. siedet, ein specif. Gew. von 0,68 zeigt, und angezündet mit leuchtender Flamme brennt. Es mischt sich mit concentrirter Schwefelsäure unter Wärmeentwicklung, und verbindet sich mit Jod und Brom direct.

Das Allyl wird aus Allyljodür durch Einwirkung von Natrium gewonnen.

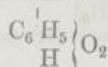
Allylalkohol.

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.

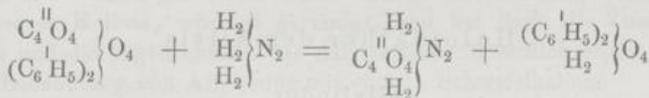
Allylalkohol.

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

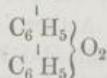
Allyläther.

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:

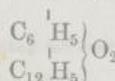
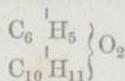
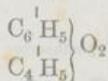


endlich durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Jodallyl.

Gemischte  
Allyläther.

Indem man Allyljodür mit Kalium-Aethylat, -Amylat, -Phenylat zusammenbringt, erhält man die gemischten Aether:

Allyläthyläther, Allylamyläther, Allylphenyläther:

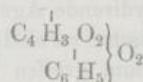
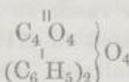
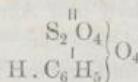


Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Allyls.

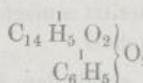
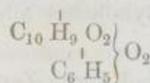
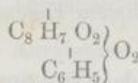
Zusam-  
menge-  
setzte  
Aether  
und  
Aether-  
säuren  
des Allyls.

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



Buttersäures Allyl      Valeriansäures Allyl      Benzoësaures Allyl



Cyansäures Allyl und kohlenäures Allyl sind ebenfalls dargestellt.

Haloïdäther des Allyls.

Allyljodür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie



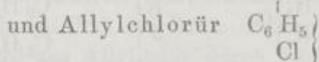
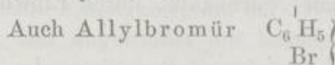
Allyl-  
jodür.

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.

Allylbrom-  
ür und  
Chlorür.



sind dargestellt, aber nur wenig studirt.

Allyl und Schwefel.

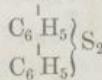
Allylsulfür.

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.

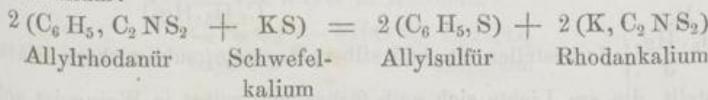
Mit salpetersaurem Silberoxyd gibt es Schwefelsilber, und eine schön krystallisirte Doppelverbindung von Allyloxyd mit salpetersaurem Silberoxyd.

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,



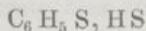
Umgekehrt kann man das Knoblauchöl in Senföl überführen, wenn man die Quecksilberverbindung des Jodallyls mit Rhodankalium erhitzt. Weiter unten werden wir das Senföl näher ins Auge fassen.

so wie auch Knoblauchöl in Senföl künstlich übergeführt werden kann.

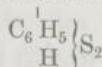
Allylmercaptan.

Syn. Allylsulhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Flüchtiges, penetrant riechendes, bei 90° C. siedendes Oel. Verhält

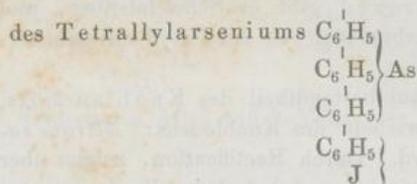
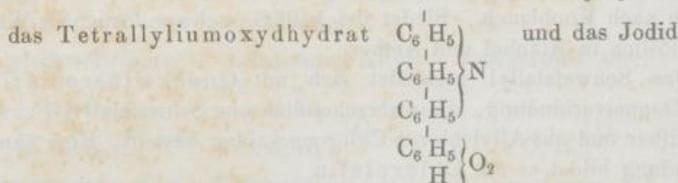
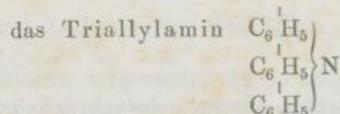
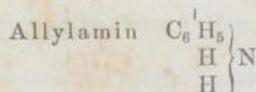
Allylmercaptan.

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.

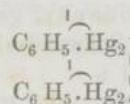
Von den Ammoniakbasen des Allyls sind das

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

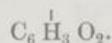


dessen Jodür

$\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Hg}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Hg}_2 \end{array} \right\}$  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.