

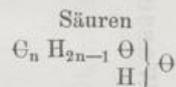
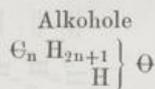
Specieller Theil.

Erster Abschnitt.

A. Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Erste Reihe.

Allgemeine Formel



Sie gehören einer homologen Reihe an.

In den hierher gehörigen organischen Verbindungen werden Radicale angenommen, die bei den Alkoholen als Alkoholradicale der Methylenreihe, bei den Säuren als Säureradiale der Ameisensäurereihe oder der fetten Säuren bezeichnet werden. Nachstehende Tabelle enthält dieselben zusammengestellt:

Alkoholradicale
$\text{C}_n \text{H}_{2n+1}$
$\text{C}_1 \text{H}_3 = \text{Methyl}$
$\text{C}_2 \text{H}_5 = \text{Aethyl}$
$\text{C}_3 \text{H}_7 = \text{Propyl}$
$\text{C}_4 \text{H}_9 = \text{Butyl}$
$\text{C}_5 \text{H}_{11} = \text{Amyl}$
$\text{C}_6 \text{H}_{13} = \text{Caproyl}$
$\text{C}_7 \text{H}_{15} = \text{Heptyl}$

Säureradiale
$\text{C}_n \text{H}_{2n-1} \Theta$
$\text{C}_1 \text{H} \Theta = \text{Formyl}$
$\text{C}_2 \text{H}_3 \Theta = \text{Acetyl}$
$\text{C}_3 \text{H}_5 \Theta = \text{Propionyl}$
$\text{C}_4 \text{H}_7 \Theta = \text{Butyryl}$
$\text{C}_5 \text{H}_9 \Theta = \text{Valeryl}$
$\text{C}_6 \text{H}_{11} \Theta = \text{Capronyl}$
$\text{C}_7 \text{H}_{13} \Theta = \text{Oenanthyl}$

$C_8 H_{17}$ = Octyl	$C_8 H_{15} \Theta$ = Capryl
$C_9 H_{19}$ = Pelargyl	$C_9 H_{17} \Theta$ = Pelargonyl
$C_{10} H_{21}$ = Rutil	$C_{10} H_{19} \Theta$ = Caprinyl
$C_{11} H_{23}$ = unbenannt	—
$C_{12} H_{25}$ = Lauryl	$C_{12} H_{23} \Theta$ = Laurinyl
$C_{13} H_{27}$ = Cocyl	—
$C_{14} H_{29}$ = Myryl	$C_{14} H_{27} \Theta$ = Myristyl
$C_{15} H_{31}$ = unbenannt	—
$C_{16} H_{33}$ = Cetyl	$C_{16} H_{31} \Theta$ = Palmityl
	$C_{18} H_{35} \Theta$ = Stearyl
	$C_{25} H_{49} \Theta$ = Hyänyl
$C_{27} H_{55}$ = Ceryl	$C_{27} H_{53} \Theta$ = Cerotyl
$C_{30} H_{61}$ = Myricyl	$C_{30} H_{59} \Theta$ = Melissyl

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, bilden die Radicale dieser Alkohole und Säuren eine vielgliedrige homologe Reihe, deren Verbindungen in der That zu den beststudirten und wichtigsten der organischen Chemie zählen.

Alle diese Radicale, ebensowohl die Alkohol- wie die Säureradiale, sind einatomig oder einwerthig, d. h. sie stellen ungesättigte Moleküle mit einer freien Verwandtschaftseinheit dar. Als solche, als ungesättigte Moleküle sind sie im freien Zustande nicht bekannt. Zwar sind einige Kohlenwasserstoffe dargestellt, welche Alkoholradicalen gleich zusammengesetzt sind, allein dieselben sind gesättigte Moleküle und besitzen daher nicht den Charakter von Radicalen. Man kann sie sich entstanden denken durch Vereinigung zweier ungesättigter Moleküle durch je eine Verwandtschaftseinheit ihres Kohlenstoffkerns. So ist z. B. das Radical Methyl $C H_3$. Das sogenannte isolirte Methyl (Dimethyl) aber ist $\begin{matrix} C H_3 \\ | \\ C H_3 \end{matrix}$ d. h. von den 4 Volumeinheiten beider Kohlenstoffatome werden zwei zur gegenseitigen Bindung verbraucht und die Verbindung erscheint daher als eine gesättigte.

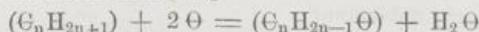
I. Verbindungen der Alkoholradicale.

Wie schon ihr Name andeutet, sind diese Radikale in Alkoholen angenommen, von diesen sind aber wieder die Alkohole der in Rede stehenden Reihe die zahlreichsten und beststudirten Repräsentanten. Indem wir bezüglich des allgemeinen chemischen Charakters dieser Verbindungen auf den allgemeinen Theil, S. 82, verweisen, bemerken wir hier nur, dass, indem wir die Alkohole der Einwirkung mannigfacher zersetzender Agentien unterwerfen, daraus abgeleitete Verbindungen: Derivate, entstehen, die entweder noch das unzersetzte Alkoholradical, oder aber nicht mehr das letztere enthalten, sondern Säureradiale, die aus den Alkoholradicalen unter

Verbindungen der Alkoholradicale.

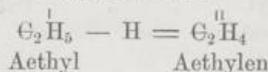
114 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

der Einwirkung oxydirender Agentien, durch Oxydation von 2 Atomen Wasserstoff zu Wasser und Eintritt von 1 Atom Sauerstoff entstanden sind und zwar nach der Gleichung:



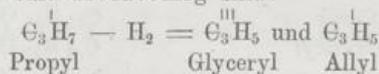
Durch Verlust von 1 At. H gehen sie in zweiatomige,

Es können endlich diese Radicale unter Austritt von 1 Atom H in zweiatomige Alkoholradicale übergehen, z. B.:

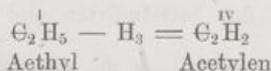


durch Verlust von 2 Aeq. H in ein- oder dreiatomige neue Radicale über.

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



Durch Verlust von 3 At. H scheinen sie in vieratomige Radicale überzugehen:



Indem wir die Alkohole der Einwirkung von gewissen Säuren unterwerfen, erhalten wir sogenannte Aether, d. h. Verbindungen, welche als die Oxyde der Alkoholradicale betrachtet werden können, oder es entstehen dabei durch Vertretung des typischen Wasserstoffs der Säuren durch die Alkoholradicale die den neutralen und sauren Salzen entsprechenden zusammengesetzten Aether und Aethersäuren. Bei der Behandlung mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure liefern die Alkohole die Chlorüre, Bromüre und Jodüre der Alkoholradicale, welche letztere unter der Einwirkung des Ammoniaks in eigenthümliche Basen, sogenannte Aminbasen, übergehen, in welchen der Wasserstoff des Ammoniaks durch die Alkoholradicale substituirt erscheint.

Die Alkoholradicale lassen sich endlich in das Molekül des Schwefelwasserstoffs einführen und erzeugen so Sulfüre und Mercaptane, welche den Sulfüren und Sulhydraten der Metalle entsprechen, vermögen den Wasserstoff auch in Phosphor-, Arsen- und Antimonwasserstoff zu ersetzen und vereinigen sich endlich mit gewissen Metallen zu sehr eigenthümlichen, zum Theil selbst wieder als ungesättigte Moleküle oder Radicale fungirenden Verbindungen.

Behandeln wir die Alkohole mit oxydirenden Agentien, so verlieren sie zunächst 2 Atome Wasserstoff und verwandeln sich in Aldehyde. Diese gehen aber unter der weiteren Einwirkung des Sauerstoffs durch Addition von 1 Atom Sauerstoff in eigenthümliche Säuren über. Aldehyde und die entsprechenden Säuren enthalten aber nicht mehr die unzersetzten Alkoholradicale, sondern sauerstoffhaltige Säureradiale (vgl. weiter oben).

Die Alkoholradicale, ihre Verbindungen, ihre Derivate und Substitutionsproducte stehen in mehr oder minder inniger Beziehung zu den

Fetten, den ätherischen Oelen, den Alkaloiden, den Kohlehydraten und selbst zu den Albuminaten, sie gehören sowohl in theoretisch-chemischer, als auch in physiologischer Hinsicht zu den wichtigsten Stoffen der organischen Chemie.

Allgemeine Betrachtungen über die Beziehungen der Alkoholradicale.

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. Siedepunctsregelmässigkeiten), 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 auf anderem Wege 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 Aufschlüsse. So kannte man vorher schon die Baldriansäure als einen Bestandtheil der Baldrianwurzel, sowie als Zersetzungsproduct der Fette durch oxydirende Agentien. Als man aber das gereinigte Kartoffelfuselöl als einen Alkohol: den Alkohol des Amyls, $C_5H_{12}O$, erkannt hatte, ergab sich, dass die diesem Alkohol von obiger Formel entsprechende Säure die Baldriansäure sein könnte. Alkohole gehen in die ihnen correspondirenden Säuren durch Verlust von 2 At. H und Aufnahme von 1 At. O über. Nun ist aber:



Die dem Kartoffelfuselöl entsprechende Säure muss daher die Formel $C_5H_{10}O_2$ haben. Dies ist aber die Zusammensetzung des Valerian- oder Baldriansäurehydrats. Sind diese Voraussetzungen richtig, so war es möglich, durch Behandlung des Kartoffelfuselöls mit oxydirenden Agentien Baldriansäure zu 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.

Zu den Fetten stehen die Alkohole 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

Beziehungen zu den Fetten.

der chemische Typus der neutralen Fette selbst wieder, wie weiter unten näher erörtert werden wird, der der zusammengesetzten Aether ist.

zu den
ätherischen
Oelen,

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

zu den
Kohle-
hydraten,

Die Beziehung der Alkohole zu den Kohlehydraten ist eine genetische, insofern aus den Kohlehydraten zunächst durch Gährvorgänge und durch trockene 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 Alkohole vorzugsweise in genetischer Beziehung, indem unter deren Oxydationsproducten Aldehyde und Aldehydsäuren nachgewiesen sind.

zu den
Albumi-
naten,

zu den
Alkaloiden.

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 zum Theil in einer ähnlichen Beziehung stehen, wie die sogenannten Ammoniakbasen.

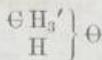
Die Verbindungen der Alkoholradicale bieten nicht nur das genauest erforschte und vollständigste Beispiel der Homologie dar, sondern sie enthalten auch Repräsentanten aller Arten chemischer Verbindungen: Säuren, Basen, indifferente Stoffe, Verbindungen vom Charakter des Wasserstoffs, der Metalloxyde, Haloidsalze, Sulfüre, der Salze u. s. w. Das erste Glied der Reihe der Alkoholradicale, deren allgemeine Formel $C_n H_{2n+1}$ ist, ist das Methyl: $\text{C}H_3$, jedes nächstfolgende Glied enthält $\text{C}H_2$ mehr. Ziehen wir vom Methyl: $\text{C}H_3$, $\text{C}H_2$ ab, so bleibt H, der typische Repräsentant aller dieser Radicale.

Methylverbindungen.

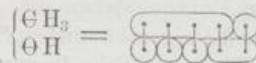
Radical: Methyl $\text{C}H_3$

Methylalkohol.

Syn. Methyloxydhydrat, Holzgeist, Holzalkohol.



Typische Formel



Structurformel.

Der vollkommen gereinigte Methylalkohol stellt eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von 0,807 specif. Gew., von eigenthümlichem geistigem Geruch und brennendem Geschmack dar. Er siedet bei 60,5° 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, 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 Chlorcalcium auf und verbindet sich damit.

Methyl-
alkohol.

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 At. H und nimmt 1 At. O auf und geht dadurch in Ameisensäure über.

In Berührung mit einer glühenden Platinspirale verwandeln sich seine mit Luft gemischten Dämpfe, wie es scheint, in den noch wenig gekannten Aldehyd, in Berührung mit Platinmohr sehr rasch in Ameisensäure unter bemerkbarer Wärmeentwicklung.

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

Bei der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure geht er in Ameisensäure über, ebenso beim Erhitzen mit Kalk.

Durch die Einwirkung der Salzbildner auf Holzgeist entstehen mannigfache 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 solcher Mischungen von bestimmten Verhältnissen gekannt sind, so kann man nach vorhandenen Tabellen den Gehalt derartiger Mischungen an Methylalkohol leicht finden.

Darstellung. Der Methylalkohol ist in dem bei der trockenen 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 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.

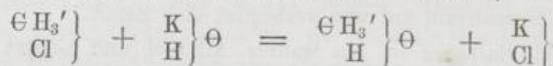
Darstellung.

118 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

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 allmählich bis zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt. Um den Methylalkohol völlig rein und wasserfrei zu erhalten, muss derselbe nach mehrmaliger Rectification, zwei- bis dreimal über metallisches Natrium, dann über eine kleine Menge wasserfreier Phosphorsäure (Phosphorsäureanhydrid) destillirt werden.

Darstellung durch Synthese.

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;



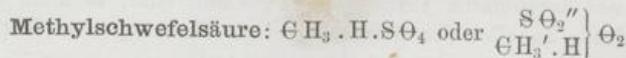
Das Radical Methyl enthaltende Derivate des Methylalkohols.

1. Uebertragung des Methyls in die Moleküle anorganischer und organischer Säuren.

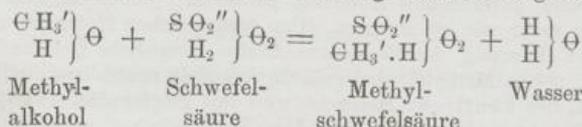
Aethersäuren u. zus. Aether des Methyls.

Aethersäuren und zusammengesetzte Aether des Methyls. Indem in den Säuren der typische Wasserstoff durch Methyl ganz oder theilweise ersetzt wird, entstehen Verbindungen, welche in ihrer Constitution mit den Salzen übereinstimmen; es sind Salze der betreffenden Säuren, welche statt der Metalle das Radical Methyl enthalten. Die Aethersäuren entsprechen den sauren Salzen, die zusammengesetzten Aether den neutralen. Hieraus folgt, dass ein- und mehrbasische Säuren zusammengesetzte Aether liefern können, während Aethersäuren nur bei mehrbasischen Säuren denkbar sind (vgl. S. 85). Neutrale zusammengesetzte Methyläther entstehen durch Substitution sämtlichen typischen Wasserstoffs der Säuren durch Methyl, Aethersäuren des Methyls, indem der typische Wasserstoff mehrbasischer Säuren nur zum Theil durch Methyl substituirt wird.

Methylschwefelsäure.

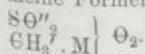


Diese Säure entsteht beim Vermischen von Methylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure und zwar nach folgender Formelgleichung:



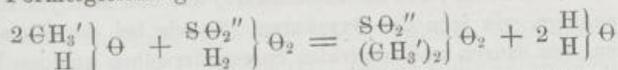
Zur Abscheidung der reinen Säure verdünnt man mit Wasser, sättigt mit kohlenurem Baryt, filtrirt und dampft ab, wobei sich das methylschwefelsäure Baryum in Krystallen abscheidet. Durch Auflösen dieses Salzes in Wasser, vorsichtiges Ausfällen des Baryts durch verdünnte Schwefelsäure

und Verdunsten des Filtrats bei gewöhnlicher Temperatur unter der Luftpumpe, erhält man die freie Methylschwefelsäure als eine sehr stark saure Flüssigkeit, die bei sehr vorsichtigem Verdunsten in farblosen Prismen zu krystallisiren vermag. Beim Erhitzen wird sie zersetzt. Indem das in der Methylschwefelsäure noch vorhandene typische Wasserstoffatom durch Metalle substituirt wird, entstehen die methylschwefelsauren Salze, die meistens krystallisirbar und in Wasser sehr leicht löslich sind. Ihre allgemeine Formel, wenn wir mit M ein einwerthiges Metall bezeichnen, ist:



Schwefelsäure-Methyläther: $(\text{C}\text{H}_3')_2 \text{S}\Theta_4$ oder $\left. \begin{array}{l} \text{S}\Theta_2'' \\ (\text{C}\text{H}_3')_2 \end{array} \right\} \Theta_2$

Man erhält den Schwefelsäuremethyläther durch Destillation von 1 Thl. Methylalkohol mit 8 bis 10 Thln. Schwefelsäurehydrat, nach folgender Formelgleichung: Schwefelsäure-Methyläther.



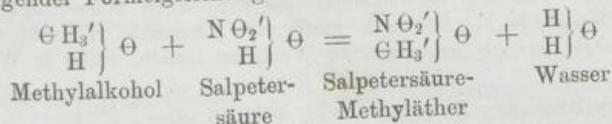
2 Mol. Methyl- Schwefel- Schwefelsäure- 2 Mol.
alkohol säure Methyläther Wasser

Zur Reinigung wird das ölige Destillat mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und wiederholt über gepulverten Aetzbaryt rectificirt.

Farblose ölige, knoblauchartig riechende, völlig neutrale Flüssigkeit von 1,324 specif. Gew., bei 188° C. siedend. Durch kaltes Wasser langsam, durch kochendes sehr rasch in Methylalkohol und Methylschwefelsäure sich umsetzend.

Salpetersäure-Methyläther: $\text{C}\text{H}_3' \text{N}\Theta_3$ oder $\left. \begin{array}{l} \text{N}\Theta_2' \\ \text{C}\text{H}_3' \end{array} \right\} \Theta$

Dieser zusammengesetzte Aether bildet sich bei der Einwirkung von Salpeter (1 Thl.) und Schwefelsäure (1 Thl.) auf Methylalkohol (1/2 Thl.) nach folgender Formelgleichung: Salpetersäure-Methyläther.



Es findet bei der Reaction so starke Wärmeentwicklung statt, dass der Aether von selbst überdestillirt.

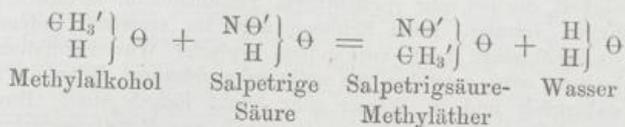
Farblose, schwach ätherartig riechende Flüssigkeit von 1,182 specif. Gew. und bei 66° C. siedend. Brennt angezündet mit gelber Flamme, der Dampf derselben detonirt bis auf 180° C. erhitzt. In Wasser wenig löslich.

Salpetrigsäure-Methyläther: $\text{C}\text{H}_3' \text{N}\Theta_2$ oder $\left. \begin{array}{l} \text{N}\Theta' \\ \text{C}\text{H}_3' \end{array} \right\} \Theta$

Bei - 12° C. siedende Flüssigkeit, bei gewöhnlicher Temperatur ein angenehm riechendes Gas. Salpetrigsäure-Methyläther.

120 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

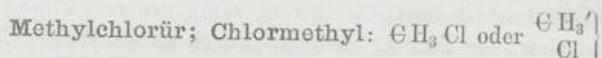
Entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in Methylalkohol, nach der Formelgleichung:



Es sind ausserdem mehr oder weniger genau gekannt eine Methylkohlenensäure: $\Theta H_3 \cdot H \cdot \Theta \Theta_3$, Monomethyl-Phosphorsäure: $\Theta H_3 \cdot H_2 \cdot P \Theta_4$, Dimethyl-Phosphorsäure: $(\Theta H_3)_2 \cdot H \cdot P \Theta_4$, eine Methylphosphorige Säure: $\Theta H_3 \cdot H_2 \cdot P \Theta_3$ und der Borsäure-Methyläther: $(\Theta H_3)_3 B \Theta_3$. Sie bieten kein weiteres Interesse dar.

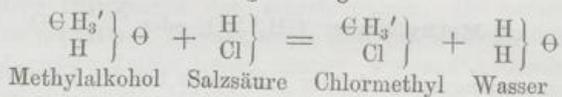
Haloidäther
des Methyls.

Haloidäther des Methyls. Die Wirkung der sogenannten Wasserstoffsäuren (Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffsäure) auf den Methylalkohol ist eine ganz analoge, wie jene der Oxyssäuren. So wie bei der Einwirkung der letzteren, den sauren und neutralen Salzen derselben analoge Verbindungen entstehen, so bilden sich bei der Einwirkung der Wasserstoffsäuren die Chlorüre, Bromüre und Jodüre des Methyls, oder Haloidsalze, in welchen statt der Metalle Methyl an die Salzbildner gebunden ist. Es sind völlig neutrale Flüssigkeiten oder Dämpfe.

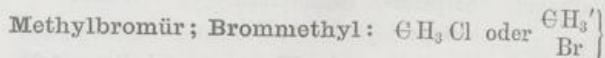


Chlor-
methyl.

Dieser Haloidäther entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure auf Methylalkohol nach der Formelgleichung:

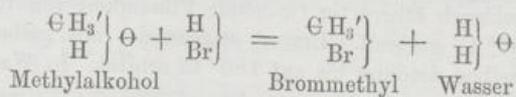


Man erhitzt 1 Thl. Methylalkohol mit 2 Thln. Chlornatrium und 3 Thln. Schwefelsäure. Das sich entwickelnde Gas wird über Wasser aufgefangen. Farbloser Dampf, bei -18° noch gasförmig, ätherartig riechend und mit grünesäuerter Flamme brennend. In Weingeist löslich, wenig in Wasser.



Brom-
methyl.

Seine Bildungsweise ist der des Chlormethyls völlig analog:

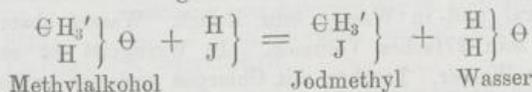


Man löst 50 Thle. Brom in 200 Thln. Methylalkohol, bei niedriger Temperatur und Abschluss des Sonnenlichts und trägt allmählich 7 Thle. trockenen Phosphor ein. Man destillirt bei guter Abkühlung, rectificirt das Destillat und reinigt es durch Waschen mit kaltem Wasser, dann mit alkalischem Wasser und abermalige Destillation über Chlorcalcium.

Farblose Flüssigkeit von durchdringend ätherischem Geruch, 1,664 specif. Gew. und 13° C. Siedepunkt. Wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich.

Methyljodür; Jodmethyl: $\text{C}\left\{\begin{array}{l} \text{H}_3' \\ \text{J} \end{array}\right\}$

Man erhält diese Methylverbindung durch dieselbe Reaction; nämlich durch Wechselzersetzung der Wasserstoffsäure und des Methylalkohols: Jodmethyl.



Auch die Darstellung ist völlig analog. Man mischt 10 Thle. amorphen Phosphor mit 30 Thln. Methylalkohol, trägt allmählich 100 Thle. trockenes Jod ein und destillirt nach 24stündigem Stehen. Das Destillat schüttelt man mit etwas Natronlauge, um freies Jod zu binden, wäscht mit Wasser und rectificirt.

Neutrales farbloses in Wasser wenig lösliches Liquidum von 2,199 specif. Gew. und 43,8° C. Siedepunkt. Riecht stechend ätherisch und verbrennt schwierig unter Entwicklung von Joddämpfen. Leicht löslich in Weingeist. Beim Erhitzen mit metallischem Zink im zugeschmolzenen Rohr zersetzt es sich in Dimethyl (s. w. u.) und Zinkmethyl.

Methylfluorür; Fluormethyl: $\text{C}\left\{\begin{array}{l} \text{H}_3' \\ \text{F} \end{array}\right\}$

wird in analoger Weise wie die übrigen Haloidäther durch Einwirkung von Flusssäure auf Methylalkohol erhalten und stellt ein farbloses leicht entzündliches angenehm riechendes Gas dar. Ist in Wasser leicht löslich und greift Glas nicht an. Fluor-methyl.

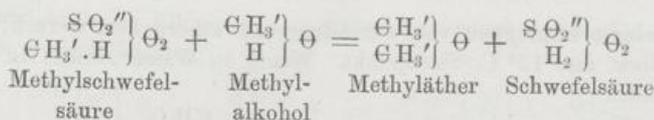
Die zusammengesetzten Aether und Haloidäther organischer Säuren werden wir erst bei den betreffenden Säuren, zu deren Salzen sie gewissermaassen zählen, besprechen.

2. Uebertragung des Methyls in das Molekül des Methylalkohols.

Indem im Methylalkohol $\text{C}\left\{\begin{array}{l} \text{H}_3' \\ \text{H} \end{array}\right\} \Theta$ das typische Wasserstoffatom ebenfalls durch Methyl substituirt wird, entsteht der

Methyläther; Methyloxyd: $\text{C}\left\{\begin{array}{l} \text{H}_3' \\ \text{C}\left\{\begin{array}{l} \text{H}_3' \\ \text{H} \end{array}\right\} \end{array}\right\} \Theta$ oder $\left\{\begin{array}{c} \text{C}\left\{\begin{array}{l} \text{H}_3' \\ \text{H} \end{array}\right\} \\ | \\ \text{C}\left\{\begin{array}{l} \text{H}_3' \\ \text{H} \end{array}\right\} \\ | \\ \text{C}\left\{\begin{array}{l} \text{H}_3' \\ \text{H} \end{array}\right\} \end{array}\right\}$

Der Ausgangspunkt für die Darstellung des Methyläthers ist die Methylschwefelsäure (vgl. S. 118). Wirkt nämlich Methylalkohol auf Methylschwefelsäure ein, so entstehen Schwefelsäure und Methyläther nach folgender Gleichung: Methyl-äther.



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 sehr löslich. Wasser absorbiert davon bei + 18° C. sein 37faches Volumen. In Weingeist ist es noch viel löslicher als 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.

Darstellung. Man erhält den Methyläther 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.

3. Uebertragung des Methyls in das Molekül des Schwefelwasserstoffs.

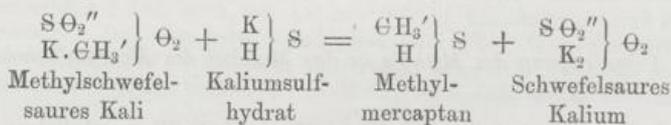
Sulfoderivate des Methyls.

Sulfoderivate des Methyls. Es werden darunter Verbindungen verstanden, welche den Sulfuren und Sulphydraten der Metalle entsprechen, demnach Schwefelverbindungen des Methyls. Es zählen aber dazu auch solche Methylderivate, in welchen ein Rest der Schwefelsäure: S Θ_3 H durch eine Verwandtschaftseinheit des Schwefels mit dem Kohlenstoffkern des Methyls direct verbunden ist.

Methylmercaptan; Methylsulphydrat: $\Theta \text{H}_4 \text{S}$ oder $\left. \begin{array}{l} \Theta \text{H}_3' \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{S}$ oder $\left\{ \begin{array}{l} \Theta \text{H}_3 \\ \text{S H} \end{array} \right.$

Methylmercaptan.

Diese Verbindung entsteht bei der Destillation von methylschwefelsauren Salzen, z. B. dem Kaliumsalz, mit Kaliumsulphydrat nach folgender Gleichung:



man reinigt das Destillat durch Waschen mit Kali und Rectificiren über Chlorcalcium.

Farblose Flüssigkeit von äusserst widrigem Geruch, leichter als Wasser, bei + 21° C. siedend. Wenig löslich in Wasser. Mit Quecksilberoxyd zusammengebracht, liefert sie sogleich eine krystallisirte Quecksilberverbindung: $\Theta \text{H}_3 \text{Hg S}$ Methylmercaptid.

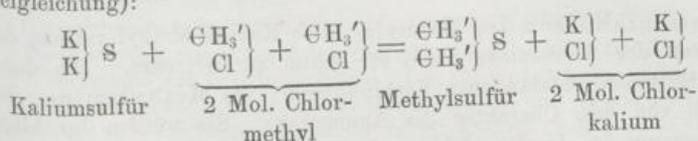
Der Name Mercaptan wurde bereits S. 87 erläutert.

Methylsulfür; Schwefelmethyl: $\Theta_2 \text{H}_6 \text{S}$ oder $\left. \begin{array}{l} \Theta \text{H}_3' \\ \Theta \text{H}_3' \end{array} \right\} \text{S}$ oder $\left\{ \begin{array}{l} \Theta \text{H}_3 \\ \text{S} \\ \Theta \text{H}_3 \end{array} \right.$

Methylsulfür.

Das Methylsulfür entsteht bei der Einwirkung von 2 Mol. Methyl-

chlorür auf 1 Mol. Kaliumsulfür (Einfach-Schwefelkalium nach der Formelgleichung):

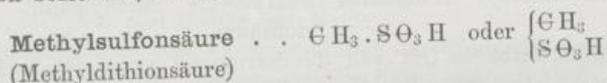


Man leitet in eine Auflösung von Kaliumsulfür in Holzgeist Chlormethylgas bis zur Sättigung ein und destillirt unter starker Abkühlung und fortwährendem Einleiten des Chlormethyls.

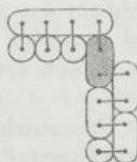
Sehr dünne, bewegliche, unangenehm riechende Flüssigkeit von 0,845 specif. Gew. und 41° C. Siedpunkt.

Auch ein Methylbisulfid, $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$, und Methyltrisulfid, $(\text{CH}_3)_3\text{S}_3$, den Polysulfureten des Kaliums entsprechend und unter deren Mitwirkung gebildet, sind dargestellt. Sie verhalten sich im Allgemeinen dem Methylsulfür ähnlich. Methylbi- u. trisulfid.

Ein Sulfoderivat eigenthümlicher Art, nicht auf den Typus Schwefelwasserstoff beziehbar, ist die

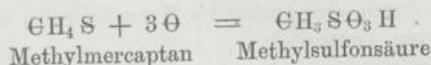


Diese Säure enthält einen Rest der Schwefelsäure, welcher durch eine Verwandtschaftseinheit des Schwefelatoms mit dem Kohlenstoff in directer Bindung steht. Graphisch kann ihre Structur in nachstehender Weise versinnlicht werden:

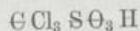


Die einfachste Bildungsweise Oxydation des Methylmercaptans

dieser Säure ist die durch mittelst concentrirter Salpetersäure.



oder in derselben Weise aus Methylbisulfür. Man gewinnt sie endlich aus rein anorganischen Stoffen. Bringt man nämlich Schwefelkohlenstoff mit feuchtem Chlorgas zusammen, so bildet sich allmählich ein krystallinischer Körper, der, mit verdünntem Kali behandelt, das Kalisalz einer Säure giebt, die keine andere ist, als die Trichlormethylsulfonsäure:



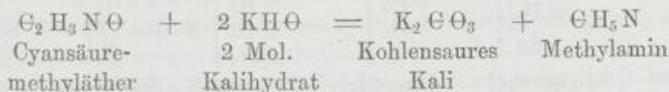
aus dieser kann durch Zink unter Mitwirkung des galvanischen Stroms allmählich sämmtliches Chlor entfernt und wieder durch Wasserstoff ersetzt werden. Hierbei entsteht zuerst Dichlormethyl-, dann Chlor-methylsulfonsäure.

kohol aber unlöslich ist. Auch ein Methylamin-Goldchlorid kann dargestellt werden. Mit Platinchlorür giebt 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. Das salpetrigsaure Methylamin zerfällt beim Kochen seiner schwach sauren Lösung in Methylalkohol, Stickstoff und Wasser: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}, \text{HN O}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + 2\text{N} + \text{H}_2\text{O})$.

Kali entwickelt aus den Methylaminsalzen Methylamin.

Methylamin wird ausser durch die an die Spitze gestellte typische Reaction noch erhalten durch die Einwirkung von Wasserstoff in *statu nascendi* auf Blausäure $(\text{CNH} + 4\text{H} = \text{C}_2\text{H}_5\text{N})$, durch Behandlung von Cyan- oder Cyanursäure-Methyläther mit Kali:



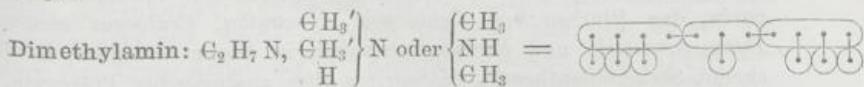
Sonstige
Bildungs-
weisen.

durch Erhitzen endlich verschiedener Alkaloide wie Caffein, Theobromin, Kreatinin, Morphin und Codein mit Kali.

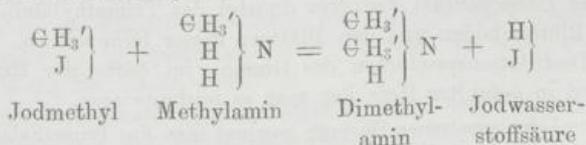
Methylamin findet sich ausserdem unter den Producten der trockenen Destillation der Knochen, des essigsäuren Kalks und soll auch im Steinkohlentheer enthalten sein. Bei der Einwirkung von Salmiak auf Methylalkohol bei 300° C. erhält man Chlormethylamin.

Bei der Darstellung des Methylamins leitet man das auf die eine oder andere Weise entwickelte Methylamin (am besten durch Kochen von cyan-saurem 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 übergehende Gas wird über Quecksilber aufgefangen.

Darstellung.



entsteht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Methylamin. Schematisch: Dimethylamin.



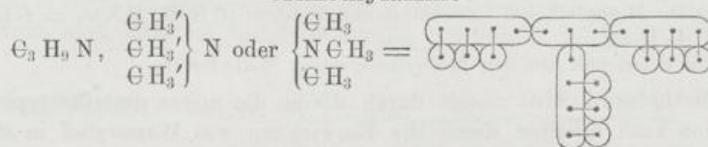
In Wirklichkeit verläuft aber die Reaction dabei nicht so glatt, sondern es werden dabei Nebenproducte gebildet. Vortheilhafter erhält man es durch Einwirkung von Kalk auf schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak, oder durch Erhitzen des letzteren für sich auf 150° bis 160° C. im zugeschmolzenen Rohr.

Dimethylamin.

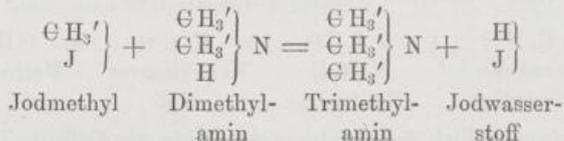
Das Dimethylamin ist dem Methylamin sehr ähnlich. Es ist ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, zwischen -10° bis -15° C. siedend, brennbar, und besitzt einen äusserst starken ammoniakalischen Geruch.

Das salzsaure Salz ist ebenfalls zerfliesslich, das Dimethylaminplatinchlorid gelb und in Wasser schwer löslich.

Trimethylamin:



bildet sich bei der Behandlung von Dimethylamin mit Jodmethyl:



aber auch auf mehrfach andere Weise (s. unten).

Trimethylamin.

Farbloses, nach Häringlake 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 giebt mit Platinchlorid gelbes Trimethylaminplatinchlorid.

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.

Trimethylamin-Alaun.

Vorkommen.

Das Trimethylamin findet sich in grosser Menge in der sogenannten Häringlake, es wurde ausserdem im Kraute von *Chenopodium Vulvaria*, den Blüten von *Crataegus oxyacantha*, *Crataegus monogyna*, *Pyrus communis* und *Sorbus aucuparia*, in *Secale cornutum*, im Knochenöl, Steinkohlentheeröl, im Spiritus alter anatomischer Präparate, im Menschenharn und im Kalbsblute nachgewiesen. Bei *Crataegus oxyacantha* und *Chenopodium Vulvaria* dunstet das Trimethylamin beständig von dem Blütenboden und den Blättern dieser Pflanzen ab. Auch unter den Destillationsproducten des Guano, im Saft der Runkelrübenblätter und in gefaulter Hefe hat man es nachgewiesen.

Darstellung.

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.

Behandelt man Trimethylamin mit Jodmethyl, oder lässt man Ammoniak auf überschüssiges Jodmethyl einwirken, so treten die Moleküle des Trimethylamins und Jodmethyls zu einer theoretisch sehr interessanten Verbindung zusammen, zu:

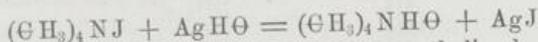
Tetramethyliumjodür.

Tetramethylium-Jodür, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$ oder $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}, \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, welche als Ammoniumjodür betrachtet werden kann, in welchem die 4 Atome Wasserstoff durch 4 Atome Methyl ersetzt sind.

Das Tetramethyliumjodür bildet in Wasser schwierig, in Alkohol und Aether kaum lösliche Krystalle.

Behandelt man Tetramethyliumjodür mit Silberoxyd, so wird Jodsilber abgeschieden und es entsteht

Tetramethyliumoxydhydrat, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NH}\Theta$, nach der Formelgleichung:



Das Tetramethyliumoxydhydrat oder Tetramethyliumhydroxyd stellt eine zerfliessliche weisse, stark alkalisch reagirende, bitter und zugleich kaustisch schmeckende Krystallmasse dar, welche an der Luft begierig Wasser und Kohlensäure anzieht und nichtflüchtig ist. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Bildung von Trimethylamin.

Tetramethyliumoxydhydrat.

Das Tetramethyliumjodür besitzt ferner die merkwürdige Eigenschaft, sich noch mit 2, resp. 5 Atomen Jod zu Tetramethyliumtri- und -pentajodid zu vereinigen.

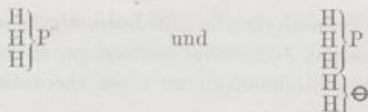
Auf die theoretische Bedeutung dieser merkwürdigen Verbindungen gehen wir weiter unten ein.

5. Uebertragung des Methyls in das Molekül des Phosphorwasserstoffs.

Phosphorbasen des Methyls. Durch die Einwirkung von Phosphorcalcium auf Chlormethyl und ebenso durch die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Zinkmethyl bilden sich in hohem 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 lassen. Die Existenz dieser Verbindungen ist gerade deshalb so wichtig, weil dadurch der Parallelismus der Verbindungen des Phosphors und des Stickstoffs 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, sowie 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:

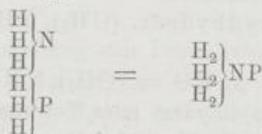


Phosphorwasserstoff

Phosphorwasserstoff-Wasser

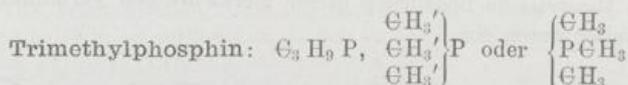
in ganz analoger Weise durch Substitution des Wasserstoffs durch Alkoholaradiale ableiten lassen.

Die Fähigkeit des Stickstoffs, durch Phosphor und andere ihm ähnliche Elemente in gewissen Verbindungen vertreten zu werden, ergibt sich ausserdem aus der merkwürdigen Thatsache, dass Verbindungen darstellbar sind, die vom Typus



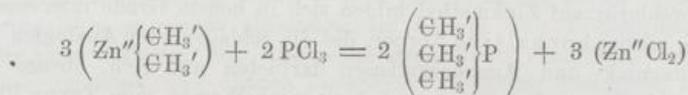
abgeleitet werden müssen, also vom Typus Ammoniak secundäre Form, in welchem die Hälfte des Stickstoffs durch Phosphor vertreten ist.

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.

Diese dem Trimethylamin völlig analoge Base erhält man bei der Einwirkung von Phosphorchlorür auf die weiter unten zu beschreibende Zinkverbindung des Methyls: auf Methylzink nach der Gleichung:



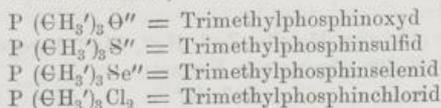
3 Mol. Zink- 2 Mol. Phos- 2 Mol. Trimethyl- 3 Mol. Chlor-
methyl phorchlorür phosphin zink

als eine farblose, durchsichtige leicht bewegliche Flüssigkeit, das Licht stark brechend, von unerträglichem 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.

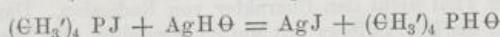
Das chlorwasserstoffsäure Trimethylphosphin giebt mit Platinchlorid eine orangegelbe Doppelverbindung von Trimethylphosphin-Platinchlorid: $2(\text{C}_3\text{H}_9\text{P}, \text{HCl}), \text{PtCl}_4$.

Das Trimethylphosphin verhält sich wie ein ungesättigtes Molekül, wie ein zweiatomiges Radical, es vermag nämlich noch 1 Atom zweiwerthiger Elemente, wie Sauerstoff oder Schwefel, oder 2 Atome einwerthiger Elemente, wie Chlor, Brom etc. aufzunehmen, und liefert so die gesättigten Moleküle:



Behandelt man Trimethylphosphin mit Jodmethyl, so verhält es sich ganz analog dem Trimethylamin; je 1 Mol. Trimethylamin und 1 Mol. Jodmethyl addiren sich zu

Tetramethylphosphoniumjodür: $(\text{C}_3\text{H}_9')_4\text{PJ}$, welches mit Silberoxyd behandelt, nach der Gleichung:

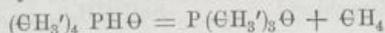


Tetramethylphosphoniumhydroxyd: $(\text{C}_3\text{H}_9')_4\text{PH}\Theta$ liefert.

(Phosphomethylumoxydhydrat)

Sehr stark kaustische, zerfliessliche Masse von dem Charakter der Kalilauge. Verbindet sich mit Säuren, mit Platin- und Goldchlorid.

Das Phosphomethylumoxydhydrat zersetzt sich beim Erhitzen in Trimethylphosphinoxyd und Methylenwasserstoff oder Grubengas: Phosphomethylumoxydhydrat.



Auch ein dem flüssigen Phosphorwasserstoff PH_2 correspondirendes Phosphodimethyl $\text{P}(\text{C}_3\text{H}_9')_2$, typisch $\frac{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_9')_2}{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_9')_2}$ ist dargestellt. Es ist eine selbstentzündliche Flüssigkeit und verhält sich dem Kakodyl ähnlich.

Metallverbindungen des Methyls.

Den obigen Methylverbindungen schliessen sich enge arsen- und antimonhaltige Methylverbindungen an, ferner gewisse Verbindungen des Methyls mit ausgesprochenen Metallen, sowie endlich mit Bor, Silicium und Tellur. Derartige Verbindungen der Alkoholradicale mit Metallen werden auch wohl als Organometalle bezeichnet und sind von hoher theoretischer Bedeutung. Sie sind nämlich vortrefflich geeignet, die Werthigkeit der Metalle und ähnlicher Elemente zu messen. Betrachtet man das Verhalten dieser eigenthümlichen Verbindungen näher, so findet man, dass sie zum Theil den Charakter gesättigter Moleküle besitzen, d. h. unfähig sind, weitere Elemente zu binden, zum Theil aber wahre Radicale (Metallradicale) darstellen, welche Θ , S, Cl, Br und andere Elemente aufzunehmen vermögen. Sie erscheinen als gesättigte Moleküle, wenn sämtliche Verwandtschaftseinheiten der Metalle und ähnlicher Elemente durch die Bindung von Methyl und anderen Alkoholradicalen befriedigt sind; sie erscheinen als ungesättigte Moleküle: als Radicale, wenn noch freie Verwandtschaftseinheiten übrig sind. Dies lehrt denn auch die Erfahrung.

K, Na, Li sind bekanntlich einwerthige Metalle; bezeichnen wir mit R' ein beliebiges einwerthiges Element oder ein einwerthiges Alkohol-

radical, so ist die allgemeine Formel der gesättigten Verbindungen der Alkalimetalle

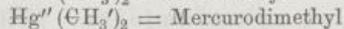
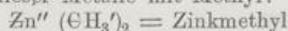


In der That lassen sich derartige Moleküle nicht mit weiteren Elementen oder Radicalen vereinigen. Die Verbindung $Na'CH_3'$: Natriummethyl, ist eine gesättigte.

Die zweiwerthigen Metalle Zn'' , Hg'' , Mg'' dagegen bilden gesättigte Verbindungen nach der allgemeinen Formel:

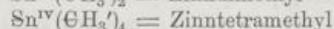
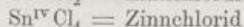
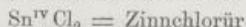


Die Verbindungen dieser Metalle mit Methyl:



besitzen in der That nicht den Charakter von Radicalen. Dagegen lässt sich eine Verbindung des Quecksilbers mit Methyl darstellen, das Mercuromethyl, $Hg''CH_3'$, welche ein einatomiges Radical darstellt, d. h. es ist fähig noch ein Atom Chlor, Brom etc. aufzunehmen; es ist eine ungesättigte Quecksilberverbindung.

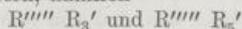
Zu den vierwerthigen Metallen zählt das Zinn Sn^{IV} (118). Den zwei Chlorverbindungen dieses Metalls: dem Zinnchlorür und Zinnchlorid, entsprechen wirklich auch zwei Methylverbindungen:



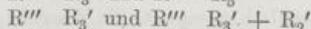
von welchen die erste ein zweiatomiges Radical darstellt, während die letztere die Fähigkeit, weitere Elemente oder Radicale aufzunehmen, nicht mehr besitzt.

Was die von uns bisher als dreiwerthig bezeichneten Elemente: Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon anbelangt, so macht ihr eigenthümliches Verhalten es nöthig, entweder anzunehmen, dass dieselben unter Umständen auch fünfwerthig fungiren können, oder aber man muss annehmen, dass ihre Verbindungen, als solche dreiwerthiger Elemente: $R'''R_3'$, durch molekulare Anlagerung noch mit 2 einatomigen Elementen, oder Radicalen sich vereinigen können.

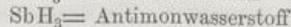
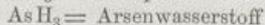
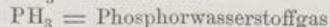
Die Elemente dieser Gruppe würden daher Verbindungen von zwei Sättigungsverhältnissen liefern, nämlich



oder

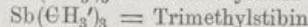
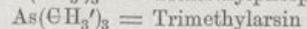
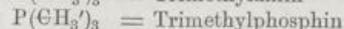
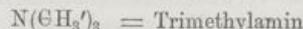


Dem ersten Sättigungsverhältniss entsprechen die Verbindungen:



} oder Chlorüre

Ferner:



Dem zweiten Sättigungsverhältnisse dagegen:

Betrachtungen über die Valenz der Stickstoffgruppe.

NI
N(E
P(E
As(4
Sb(4
Betr
bald dr
Sättigun

z. B.
oder
worin
Hal
wie folg

z. B.

worin
Für
hättniss
gelinde
Zustand
(so zer
Salzsäu
Sticksto
stand,
lässt,
wirklic
schafts
kular
Ammon
eine U
Es
mit Al
entzün
Arsen

I
sehr m
I
gen d
radica
oder
Alkoh
S

NH_4Cl oder NH_3, HCl = Chlorammonium

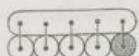
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{J}$ oder $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{HJ}$ = Tetramethylammoniumjodür

$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{J}$ oder $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{HJ}$ = Tetramethylphosphoniumjodür

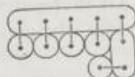
$\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{J}$ oder $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{HJ}$ = Tetramethylarsoniumjodür

$\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{J}$ oder $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{HJ}$ = Tetramethylstiboniumjodür

Betrachten wir die genannten Elemente von wechselnder Valenz, d. h. bald drei- bald fünfwerthig, so gewinnen die Verbindungen von dem Sättigungsverhältniss $\text{R}''' \text{R}_5'$ folgende graphische Gestalt:



und

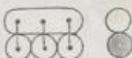


z. B. Chlorammonium
oder Tetramethylammoniumjodür

Ammoniumhydroxyd
Tetramethylammoniumhydroxyd

worin \odot ein einatomiges Element oder Radical bedeutet.

Halten wir aber an der Dreiverthigkeit fest, so müssen diese Verbindungen wie folgt graphisch dargestellt werden:



z. B. Chlorammonium
Tetramethylammoniumjodür



Ammoniumhydroxyd
Tetramethylammoniumhydroxyd

worin \ominus Chlor bedeutet.

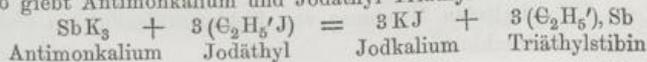
Für letztere Ansicht wird die grosse Unbeständigkeit der dem Sättigungsverhältniss R, R_5' entsprechenden Verbindungen, der Umstand, dass sie sich bei gelindem Erwärmen schon zersetzen, oder beim Uebergang in den gasförmigen Zustand die Erscheinung der Dissociation (vergl. S. 483 Bd. I 3te Aufl.) zeigen (so zerfällt Chlorammonium beim Uebergang in Dampf in Ammoniak- und Salzsäuredampf), endlich die sonst so ausgesprochene Dreiverthigkeit des Stickstoffs geltend gemacht, für erstere Ansicht spricht der gewichtige Umstand, dass gerade die Theorie der chemischen Structur hier völlig im Stiche lässt, denn wenn Ammoniak und Chlorwasserstoff, Ammoniak und Wasser wirklich in sich gesättigte Moleküle sind, die keine ungesättigten Verwandtschaftseinheiten enthalten, so ist nicht einzusehen, durch was die molekulare Anlagerung des Ammoniaks an Chlorwasserstoff im Salmiak, des Ammoniaks an Wasser im Ammoniumhydroxyd bedingt wird; es ist dann eine Ursache des Zusammenhangs in keiner Weise ersichtlich und motivirt.

Es ist erwähnenswerth, dass die ungesättigten Verbindungen der Metalle mit Alkoholradicalen stärkere Affinitäten zeigen, wie die Metalle selbst, so entzündet sich Arsendimethyl $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ an der Luft von selbst, während das Arsen sich bekanntlich nur langsam und oberflächlich oxydirt.

Die Bildungsweisen der Metallverbindungen der Alkoholradicale sind sehr mannigfache. Bildungsweisen.

Der allgemeinste Weg zur Darstellung der metallhaltigen Verbindungen der Alkoholradicale 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 giebt Antimonkalium und Jodäthyl Triäthylstibin und Jodkalium:



Arsendimethyl. Kakodyl: $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ oder $\left. \begin{array}{l} \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right\}$

Dieser Körper verhält sich vollkommen wie ein Radical und war das erste Beispiel eines metallhaltigen Alkoholradicals. Er verbindet sich mit Θ , S, Cl, Br etc. ganz nach Art der Metalle. Den Namen Kakodyl von *κακός* und *ὄλη* hat er 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 bekannten Flüssigkeit, welche bei trockner Destillation von essigsäuren Alkalien mit arseniger Säure erhalten wird.

Das reine Arsendimethyl oder Kakodyl ist eine wasserhelle, höchst ekelhaft riechende Flüssigkeit, welche bei 170°C . siedet. Bei -5°C . wird sie fest und bildet dann 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, Grubengas und Aethylen:



Das Arsendimethyl 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 abscheidende Kakodyl über Aetzkalk getrocknet, in einer Kohlensäure-Atmosphäre destillirt und durch Rectification gereinigt. Auch bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Arsennatrium wird es gebildet.

Das Kakodyl hat sehr starke Affinitäten und geht zahlreiche Verbindungen ein. Nachstehende Tabelle giebt eine Uebersicht der wichtigeren bisher dargestellten Kakodylverbindungen mit ihren Sättigungsverhältnissen.

Kakodyloxyd	= $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\{\Theta\}$	} Sättigungsverhältniss As R ₃ '	
Kakodylsulfid	= $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\{\text{S}\}$		
Kakodylchlorür	= $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\{\text{Cl}\}$		
Kakodylbromür	= $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\{\text{Br}\}$		
Kakodyljodür	= $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\{\text{J}\}$		
Kakodylfluorür	= $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\{\text{F}\}$		
Kakodylsäure	= $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\{\Theta(\text{OH})\}$		} As R ₅ '
Kakodylchlorid	= $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\{\text{Cl}_3\}$		

Schema der Kakodylverbindungen.

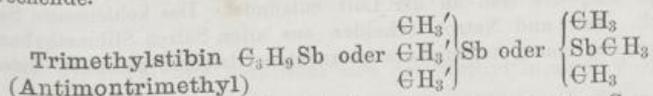
Aus dieser Zusammenstellung folgt, dass sich das Kakodyl bald wie ein einatomiges (gegenüber dem Sättigungsverhältniss As R₃') bald wie ein dreiatomiges Radical verhält (gegenüber dem Sättigungsverhältniss As R₅').

Jodmethyl mit Arsennatrium und bei der Behandlung von Jodmethyl mit Arsendimethyl.

Eine Betrachtung der nun abgehandelten Verbindungen des Methyls mit Arsen lehrt, dass je mehr die Anzahl der Methylene in selben zunimmt, desto elektro-positiver die Radicale werden. So ist die Arsenmonomethylsäure eine starke zweibasische Säure, die Arsendimethylsäure eine schwächere einbasische Säure, Trimethylarsinoxyd ein indifferentes Oxyd, Tetramethylarsoniumhydroxyd eine starke den kaustischen Alkalien vergleichbare Base.

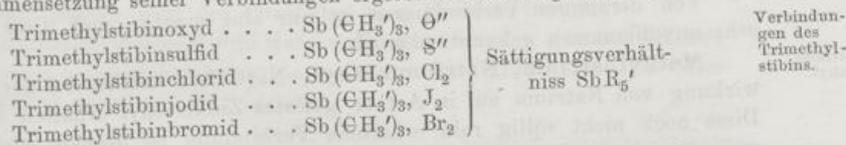
Methyl und Antimon.

Die Zahl der bekannten Antimonmethylverbindungen beschränkt sich auf zwei dem Trimethylphosphin und dem Tetramethylphosphonium entsprechende.



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.

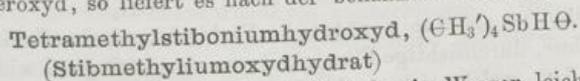
Man erhält es, indem man wasserfreies Jodmethyl mit einem Gemenge von Antimonkalium und Quarzsand aus einem kleinen Kolben destillirt. Es tritt eine heftige Reaction ein, in Folge deren das überschüssige Jodmethyl sich verflüchtigt. Bei stärkerem Erhitzen destillirt das Trimethylstibin über. Die Zusammensetzung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



Das Trimethylstibinoxyd ist eine wohlausgesprochene, mit Säuren Salze bildende zweisäurige Base.

Behandelt man Trimethylstibin mit Jodmethyl, so entsteht durch Addition nach der uns bereits bekannten Reaction:

Tetramethylstiboniumjodür, (C₃H₃')₄SbJ oder (C₃H₃')₃SbHJ, welches grosse tafelförmige, in Wasser und Weingeist lösliche Krystalle von salzig-bitterem Geschmack darstellt. Behandelt man das Jodür mit Silberoxyd, so liefert es nach der bekannten Reaction:



Dasselbe stellt eine krystallinische in Wasser leicht lösliche Masse dar, die sich den kaustischen Alkalien in allen Beziehungen ähnlich verhält. Es ist ätzend, die Haut schlüpfrig machend, an der

136 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Luft unter Kohlensäureabsorption zerfliessend, nur bei vorsichtigem Erhitzen flüchtig. Es reagirt stark alkalisch, verbindet sich mit Säuren zu Salzen und treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus.

Die Verbindungen des Stibmethyliums zeigen die grösste Aehnlichkeit mit den correspondirenden Ammoniumverbindungen.

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

Stibmethylumjodür	Sb (EH ₃) ₄ , J
Stibmethylumchlorür	Sb (EH ₃) ₄ , Cl
Stibmethylumplatinchlorid	Sb (EH ₃) ₄ , Cl, Pt Cl ₂
Stibmethylumoxydsalze	Sb (EH ₃) ₄ , (OM)

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-saure Salz ist zerfliesslich. Kali und Natron scheiden aus allen Salzen Stibmethylumoxydhydrat aus, das einem in Salzsäure getauchten Glasstabe genähert, weisse Nebel bildet.

Stibmethylumchlorür.

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

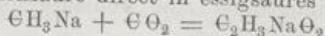
In den Stibmethylumverbindungen wird das Antimon durch die gewöhnlichen Reagentien nicht angezeigt, auch wirken sie weder giftig noch brechennerregend.

Methyl und einwerthige Metalle.

Von derartigen Verbindungen ist nur eine einzige und diese nur sehr unvollkommen gekannt, nämlich

Natrium-methyl.

Methylnatrium, Natriummethyl, Na(EH₃), welches bei der Einwirkung von Natrium auf in Aether gelöstes Zinkmethyl erhalten wird. Diese noch nicht völlig rein erhaltene Verbindung ist deshalb wichtig, weil sie sich mit Kohlensäure direct in essigsäures Natron umsetzt:



Methyl und zweiwerthige Metalle.

Besondere Erwähnung verdienen die Verbindungen des Methyls mit Zink, Quecksilber und mit Magnesium.

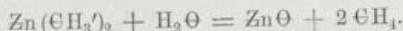
Zinkmethyl.

Zinkmethyl, Methylzink, Zn''(EH₃)₂ oder Zn'' $\begin{matrix} \text{EH}_3' \\ \text{EH}_3' \end{matrix}$

Das Zinkmethyl ist als eine gesättigte Verbindung kein Radical. 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 erhitzt mit einer Flamme, aus der sich auf hineingehaltene kalte Körper schwarze Flecken von metallischem Zink absetzen. Seine Dämpfe sind sehr giftig.

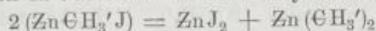
Mit Wasser zerlegt es sich mit grosser Heftigkeit in Zinkoxyd und Methylwasserstoff:



Das Zinkmethyl entsteht, wenn man Jodmethyl in einem zugeschmolzenen starken Glasrohre mit metallischem Zink längere Zeit bis auf 150° C. erhitzt. Bildung.

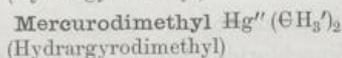
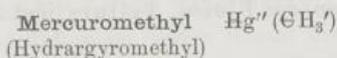
Hierbei bildet sich zuerst eine nichtflüchtige Verbindung: $\text{Zn}''\left\{\begin{matrix} \text{CH}_3' \\ \text{J} \end{matrix}\right.$, welche

bei stärkerem Erhitzen in Jodzink und Zinkmethyl zerfällt:



Durch die Einwirkung von Stickoxydgas und von schwefliger Säure auf Zinkmethyl entstehen die Zinksalze eigenthümlicher noch nicht isolirter Säuren (Dinitromethylsäure und Methylodithionsäure), deren Constitution noch unbekannt ist.

Mit Quecksilber verbindet sich das Methyl in zwei Verhältnissen:



Erstere Verbindung ist im freien Zustande nicht bekannt. Sie erscheint als ein ungesättigtes Molekül mit einer freien Verwandtschaftseinheit. Man kennt ihr Chlorid $\text{Hg}''(\text{CH}_3')\text{Cl}$ und die Jodverbindung $\text{Hg}''(\text{CH}_3')\text{J}$.

Das Mercurodimethyl ist eine farblose bei 95° C. siedende Flüssigkeit, welche nicht den Charakter eines Radicals besitzt. Quecksilbermethyl.

Mercuromethylchlorid und Mercurodimethyl können gewissermassen als Sublimat betrachtet werden, in welchem die Hälfte oder alles Chlor durch Methyl substituirt ist.

Magnesiummethyl: $\text{Mg}''(\text{CH}_3')_2$, ist eine leicht bewegliche, stark riechende, selbstentzündliche Flüssigkeit, welche sich mit Wasser sofort in Sumpfgas und Magnesia zersetzt. Magnesiummethyl.

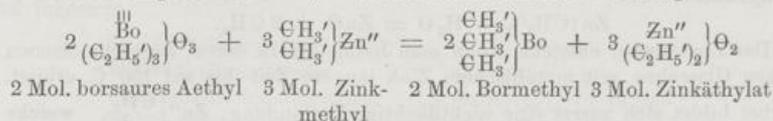
Methyl und dreiwertige Metalle oder metallähnliche Elemente.

Die Antimon- und Arsenmethyl e haben wir als der Stickstoffgruppe zugehörig an die Phosphormethyl e angeschlossen. Hier erwähnen wir als eines nicht in die Gruppe des Stickstoffs gehörigen, dreiwertigen metallähnlichen Elementes des Bors:



als ein farbloses Gas von durchdringend scharfem Geruch und 1,93 specif. Gewicht, welches sich bei $+10^{\circ}$ unter einem Drucke von 3 Atmosphären zu einer farblosen leicht beweglichen Flüssigkeit verdichtet. Es ist selbstzündlich und brennt mit glänzend grüner Flamme. Mit Sauerstoffgas gemischt explodirt es.

Die Bildung des Bormethyls erläutert nachstehende Gleichung:



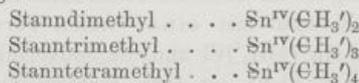
Das Bormethyl verbindet sich mit Ammoniak und mit Metalloxyden. Die Verbindung mit Ammoniak, $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, NH_3 , krystallisirt aus ätherischer Lösung in dendritischen Krystallen und ist sehr flüchtig.

Methyl und vierwerthige Metalle und metallähnliche Elemente.

Hierher gehören zunächst die Zinn- und Siliciummethyl, aber auch die Methylverbindungen des Bleies, Tellurs und Selens sind hierher zu zählen.

Zinnmethyl.

Zinnmethyl. Stannmethyl. Dieselben entsprechen dem Zinnchlorür: SnCl_2 , und Zinnchloride, SnCl_4 . Es sind folgende, isolirt, oder in ihren Verbindungen bekannt:

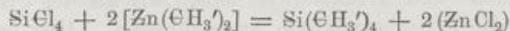


Von diesen Verbindungen verhalten sich die beiden ersten als wahre Radicale und zwar Stanndimethyl als zweiatomiges, Stanntrimethyl als einatomiges Radical. Stanntetramethyl dagegen, als dem äussersten Sättigungsverhältniss entsprechend, stellt ein gesättigtes Molekül dar.

Man erhält die Stannmethyl bei der Einwirkung von Zinn auf Jodmethyl in höherer Temperatur, oder unter Mitwirkung des Sonnenlichts. Stanntetramethyl erhält man durch Einwirkung von Zinnchlorid auf Methylzink. Es sind ölige, leicht zersetzbare Flüssigkeiten, die Verbindungen der ungesättigten Stannmethyl zum Theil krystallisirbar.

Siliciummethyl.

Siliciummethyl: $\text{Si}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, erhält man durch die Einwirkung von Siliciumchlorid auf Zinkmethyl bei hoher Temperatur nach der Formelgleichung:



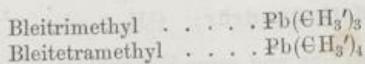
als eine farblose, bei 30°C . siedende in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist.

Ungesättigte Siliciummethyl sind nicht bekannt.

Bleimethyl.

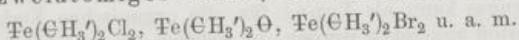
Bleimethyl: Die Verbindungen des Bleies mit Methyl sind viel unvollständiger gekannt wie jene mit dem nächstfolgenden Alkoholradical:

dem Aethyl; aber aus Analogie kann man schliessen, dass sie den Blei-äthylverbindungen entsprechen. Unter dieser Voraussetzung hätte man die Verbindungen



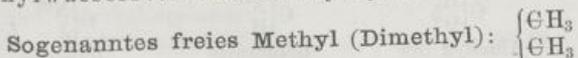
Beide Verbindungen entsprechen nicht einem zweiwerthigen, sondern einem vierwerthigen Metall und in der That verhält sich das Bleitrimethyl wie ein einatomiges Radical und liefert die gesättigte Verbindung $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ Bleitrimethylchlorid.

Tellurmethyl: $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Man erhält diese Verbindung durch Destillation von Tellurkalium mit methylschwefelsaurem Kalium als ein blassgelbes, leicht bewegliches, mit Wasser nicht mischbares, höchst unangenehm riechendes Liquidum von 82° C. Siedepunkt. Es verhält sich nicht wie ein gesättigtes Molekül, sondern wie ein wahres Radical und zwar als ein zweiatomiges Radical, denn es liefert die Verbindungen



Ganz ähnlich verhält sich das **Selenmethyl:** $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Wir haben aber Blei, Selen und Tellur im ersten Bande dieses Werkes als ausgesprochen zweiwerthige Elemente kennen gelernt. Aus dem Verhalten obiger Verbindungen folgt aber unwiderleglich, dass so wie bei Phosphor, Arsen und Antimon, auch bei Blei, Tellur und Selen gewissermaassen zwei Sättigungsverhältnisse bestehen, oder mit anderen Worten, dass diese Elemente bald zwei- und bald vierwerthig auftreten.

Zu den Methylverbindungen zählt man ausserdem das sogenannte freie Methyl, richtiger Dimethyl und das Grubengas, welches als Methylwasserstoff oder Methylhydrür bezeichnet wird.



Dieser früher für das wirkliche Radical Methyl angesprochene Kohlenwasserstoff ist damit polymer; es ist ein sich gesättigtes Molekül, in welchem sämtliche Verwandtschaftseinheiten der, mit je einer Verwandtschaftseinheit sich wechselseitig bindenden Kohlenstoffatome, durch Wasserstoff befriedigt sind.

Man erhält das Dimethyl durch Erhitzen von Methyljodür mit Zink in zugeschmolzenen Röhren auf 150° C.: $2(\text{C}_2\text{H}_5\text{J}) + \text{Zn} = \text{ZnJ}_2 + 2(\text{C}_2\text{H}_6)$.

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.

In Alkohol ist das Methylgas auch nur wenig löslich, concentrirte Schwefelsäure, rauchende Salpetersäure und Kalilauge wirken darauf nicht ein. Es verbindet sich nicht mit Sauerstoff, Schwefel, Jod und im Dunkeln auch nicht mit Chlor. Im Lichte dagegen vereinigen sich gleiche Volu-

140 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

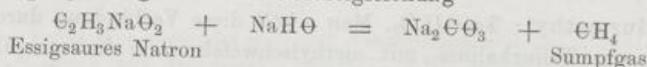
mina Chlorgas und Methylgas ohne Volumenverminderung zu Chlorwasserstoffsäure und einem anderen noch nicht genau studirten Gase.

Grubengas

Grubengas, Methylhydrür: CH_4 oder $\text{C}\begin{matrix} \text{H}_3 \\ \text{H} \end{matrix}$

Wir haben dieses Gas und seine Eigenschaften bereits im I. Bd. dieses Werkes (3te Aufl. S. 336) kennen gelernt.

Man gewinnt es in grosser Menge durch Erhitzen von essigsauerm Natron mit Natronkalk (einem Gemenge von Aetznatron und Aetzkalk). Der Vorgang erfolgt nach der Formelgleichung



kann als Typus für alle organische Verbindungen mit 1 At. C angesehen werden.

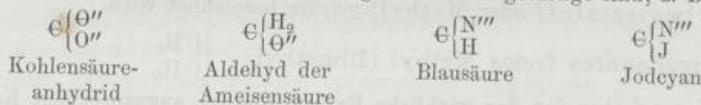
Mit seinem gleichen Gewichte feuchten Chlorgases gemischt, verwandelt sich das Grubengas in Methylchlorür und Chlorwasserstoff: $\text{C}\text{H}_4 + 2\text{Cl} = \text{C}\text{H}_3\text{Cl} + \text{HCl}$.

Das Grubengas kann als Typus für alle organischen Verbindungen mit 1 Atom Kohlenstoff angesehen werden, in welchen die vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffatoms durch vier einatomige Elemente oder Radicale gesättigt sind; z. B.:

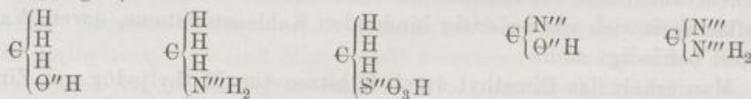


Grubengas Methylchlorür Methylenchlorür Chloroform Chlorkohlenst.

es lassen sich aber vom Grubengase als Kern auch jene Verbindungen ableiten, in welchen die vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffatoms ganz oder zum Theil durch mehrwerthige Elemente gesättigt sind; z. B.:



endlich aber durch Anlagerung von Seitenketten andere Methyl- und Cyanverbindungen; z. B.:



Methylalkohol Methylamin Methylsulfonsäure Cyansäure Cyanamid

in welchen Methyl oder Cyan als Stammkern erscheinen.

Von diesen Grubengasderivaten verdient seiner Anwendung halber eine besondere Beschreibung das

Chloroform.

Chloroform CHCl_3 oder $\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{Cl}_3 \end{matrix}$

Diese Verbindung kann auch als Chlorverbindung der dreiatomigen Radicale Formonyl oder Methenyl $\text{C}\text{H}'''$ betrachtet werden, wo dann diese Anschauung durch die Formel $\text{C}\begin{matrix} \text{H}''' \\ \text{Cl}_3 \end{matrix}$ ausgedrückt würde. Man

kann sie aber auch als ein Substitutionsproduct des Methylchlorürs als zweifach gechlortes Chlormethyl auffassen, was der Formel $\begin{matrix} \ominus\text{HCl}_2 \\ | \\ \text{Cl} \end{matrix}$ entspricht.

Das Chloroform ist ein farbloses, eigenthümlich süßlich ätherisch riechendes, brennend schmeckendes öliges Liquidum von 1,48 specif. Gewicht und 61°C. Siedepunkt. Es ist mit Wasser nicht mischbar, nur schwer entzündlich, vermitteltst eines Dochtes aber mit grünesäumter 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.

Eigenschaft-
ten.

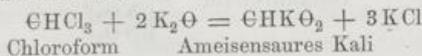
Die physiologischen Wirkungen des Chloroforms sind sehr merkwürdig. Eingeathmet ruft es nämlich, bald mehr bald minder rasch, einen Zustand von Gefühl- und Bewusstlosigkeit hervor, der so vollständig ist, dass die schwersten chirurgischen und geburtshülflichen Operationen an auf diesem Wege anästhesirten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

Physiologi-
sche Wirk-
ungen des
Chloroforms
und

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.

Anwendung
desselben in
der Medicin.

Das Chloroform löst Jod, Schwefel, Phosphor und viele organische Stoffe, wie Fette, Harze und vorzüglich gut Kautschuk auf. Durch Chlorgas verwandelt es sich in Zweifach-Chlorkohlenstoff (dreifach gechlortes Chlormethyl) und Salzsäure: $\ominus\text{HCl}_3 + 2\text{Cl} = \ominus\text{Cl}_4 + \text{HCl}$, durch weingeistige Kalilösung geht es in der Wärme in ameisen-saures Kali und Chlorkalium über:

Lösungsver-
mögen des
Chloro-
forms.

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

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

Bildung und
Darstellung.

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-sau-

142 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

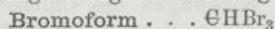
rem Natron, entwässert dann durch Chlorcalcium, und rectificirt. Die leichtere Schicht enthält ebenfalls noch etwas Chloroform, welches durch Destillation erhalten werden kann.

Prüfung auf seine Reinheit.

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 chromsaurem Kali und Schwefelsäure kein Chromoxyd, wird durch Kali und concentrirte Schwefelsäure nicht gebräunt, durch salpetersaures Silber nicht gefällt, darf endlich mit weingeistiger Kalilösung erhitzt, kein brennbares Gas unter plötzlicher Wärmeentwicklung liefern.

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

Dem Chloroform völlig analoge Verbindungen sind:



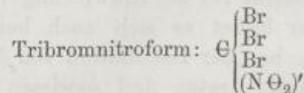
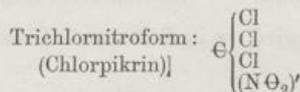
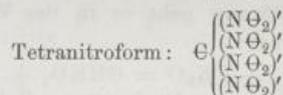
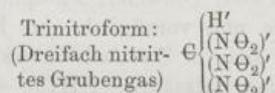
Bromoform und Jodoform.

Ersteres, bei gleichzeitiger Einwirkung von Aetzkali und Brom auf Methylalkohol (auch Aethylalkohol und Aceton) gebildet, ist eine dem Chloroform vielfach ähnliche Flüssigkeit.

Letzteres, bei der Behandlung von Methyl- oder Aethylalkohol mit Aetzkali und Jod, demnach in völlig analoger Weise dargestellt, krystallisirt in gelben, perlmutterglänzenden, safranähnlich riechenden Krystallen. Unlöslich in Wasser, leicht schmelzbar, und stärker erhitzt, zum Theil unzersetzt sublimirend.

Weitere substituirte Methylderivate.

Zu den substituirten Methylderivaten können noch gezählt werden:



Sie bieten kein praktisches Interesse dar, daher ihre Aufzählung genügen mag.

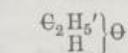
Aethylverbindungen.

Radical: Aethyl $\text{C}_2\text{H}_5'$.

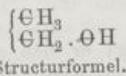
Das Radical Aethyl, den nächst höheren Homologen des Methyls kann man als Methyl CH_3 betrachten, in welchem ein Atom H durch Methyl selbst wieder substituirt ist, also $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ oder $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$. Es ist einatomig, weil von den sechs Verwandtschaftseinheiten der beiden C-Atome (zwei Verwandtschaftseinheiten werden zur gegenseitigen Bindung der Kohlenstoffatome verbraucht) eine ungesättigt erscheint. (Vgl. S. 42).

Aethylalkohol.

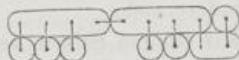
Syn. Alkohol, Weinalkohol, Weingeist, *Spiritus vini alcoholicus*, Aethyloxyhydrat.



Typische Formel.



Structurformel.



Im reinen wasserfreien Zustande stellt der Aethylalkohol eine farblose dünne Flüssigkeit von angenehmem geistigen Geruch und brennendem 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 niedriger Temperaturgrade angewendet wird. Er ist leicht entzündlich und brennt mit blassblauer, wenig leuchtender Flamme. Innerlich wirkt er als ein heftiges Gift, mit Wasser verdünnt berauschend; er ist das wirksame Princip aller berausenden geistigen Getränke.

Eigenschaft-

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 Gemisch 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:

Weingeist oder Spiritus ist ein Gemisch von Alkohol und Wasser.

Absoluter Alkohol oder *Spiritus vini alcoholicus* ist wasserfreier Alkohol.

Spiritus vini rectificatissimus ein Weingeist, der 80 bis 90 Proc. Alkohol enthält.

Spiritus vini rectificatus enthält etwa 60 Proc. Alkohol.

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

Auf seiner wasserentziehenden Kraft beruht seine Anwendung als Conservationsmittel anatomischer Präparate. Er ist ein sehr allgemeines Auflösungs- mittel.

Tincturen.

Auch organischen Substanzen entzieht der Alkohol mit grosser Ber gierde Wasser, 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 Verhältnissen und ist ähnlich dem Wasser ein sehr allgemeines Auflösungsmittel für anorga- nische und organische Stoffe, so namentlich für Jod, Alkalien, Schwefel- alkalien, Zucker, Harze, ätherische Oele, Seifen, organische Basen. Viele der alkoholischen Lösungen heilkräftig gehaltener Stoffe sind unter dem Namen Tincturen officinell. Die Auflösungen vieler Harze in Alkohol verwendet man als sogenannte Lacke zum Ueberziehen verschiedener Gegenstände.

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

Er absor- birt viele Gase.

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.

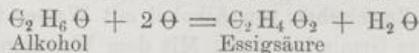
Mit einigen Salzen vereinigt er sich chemisch in der Art, dass er gewissermassen die Rolle des Krystallwassers spielt, so namentlich mit Chlorcalcium und salpetersaurer Magnesia. Diese Verbindungen werden Alkoholate genannt.

Alkoholate.

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

Oxydation des Alko- hols.

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:



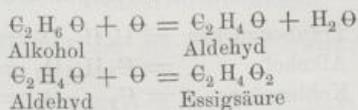
Sehr rasch aber erfolgt die Oxydation des Alkohols, auch des con- centrirten, durch Platinmohr. Auch eine Platindrahtspirale, in den Docht einer brennenden Weingeistlampe befestigt, fährt fort zu glühen, wenn man die Flamme rasch ausbläst, indem der Alkohol dabei in mehrere Oxydationsproducte sich verwandelt (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 eine intermediäre Verbindung: der Aldehyd ge- bildet, welcher sich rasch weiter zu Essigsäure oxydirt.

Das Sauer- werden geistiger Getränke beruht auf der Oxy- dation des Alkohols zu Essigsäure.

Alk
gen ist
wie er
variabel
dere Ve
werth s
werth, e
sondere
besten
diesem
holom
die Tha
mit sein
Alkohol
fischen
einer T
von bes
Gemisc
artige
maceut
Zu
gewöhn
auf den
holom
den.
nach T
wichts
wendet
ten Ar
Punkt,
net ist
specif.
einget
meter
Weing
Gew.,
I
Produ
benzu
ment
einer
dieser
sagt
wir h
gröss
folge
v.



Alkoholometrie. Wegen seiner mannigfachen 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; er 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 eronnenen 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. Derartige Tabellen finden sich in allen Handbüchern der technischen und pharmaceutischen Chemie.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Weingeistes wendet man gewöhnlich das Aräometer an und zwar ein solches mit rationeller Scala, auf dem die specifischen Gewichte selbst aufgetragen sind, oder ein Alkoholometer, auf dem sich gleich die Volumprocente selbst aufgetragen finden. Gewöhnlich besitzen die Alkoholometer eine doppelte Scale, die eine, nach Tralles, die Volumprocente 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 construirt 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 Volumprocenten.

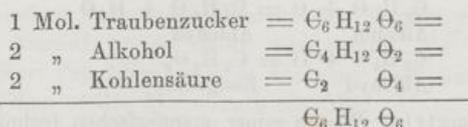
Aräometer
von
Baumé
und Beck.

Sie geben
den Alko-
holgehalt
des Wein-
geistes in
empirischen
Graden an.

Bildung
und Dar-
stellung.

Bildung und Gewinnung des Alkohols. Der Alkohol ist ein Product der sogenannten geistigen Gährung: der Spaltung des Traubenzuckers in Alkohol und Kohlensäure, unter dem Einflusse der als Ferment wirkenden Bier- oder Weinhefe, 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 Traubenzucker verweisen, bemerken wir hier nur, dass der Traubenzucker unter obigen Bedingungen zum grössten Theile in Alkohol und Kohlensäure zerfällt und zwar nach folgendem Schema:

Bildung des
Alkohols
durch gei-
stige Gäh-
rung.



In allerdings sehr geringen Mengen werden übrigens bei der geistigen Gährung noch andere Substanzen gebildet, worunter wir hier Glycerin, Bernsteinsäure und Amylalkohol nennen.

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 unter geeigneten Bedingungen sich selbst überlässt (Wein),* wenn sie nämlich Hefe aus sich selbst zu erzeugen im Stande ist, oder dadurch, dass man Hefe zusetzt.

Destillation
des Wein-
geistes in
den Spi-
ritus-
fabriken.

Aus so gegohrenen Flüssigkeiten wird der Weingeist durch Destillation mit viel Wasser gemischt gewonnen. Sie 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 giebt und so fort. Die nähere Beschreibung dieser Apparate gehört in die Technologie.

Darstellung
des absolu-
ten Alko-
hols.

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 bis 90 Volumprocenten mit wasserentziehenden Mitteln: Chlorcalcium, geglühter Pottasche, gebranntem Kalk, entwässertem Kupfervitriol, schüttelt damit den Weingeist wiederholt, lässt ihn mehrere Tage in verschlossenen Flaschen darüber stehen und destillirt dann.

Auch andere Bildungsweisen des Aethylalkohols sind erwähnenswerth, so die aus Mannit, Sorbit, Glycerin bei der Gährung mit Käse un-

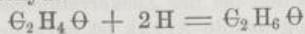
ter Zusa
statu na

Au
von Aet
man ölk
destillirt

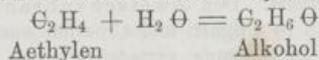
Du
ebenfall
Der
schen Cl
Er dient
Auflösun
anatomis
der anal
rial in
geistigen

Es
der Kun
We
schwank
Zucker,
Materien
Salze. —
durch d
sammen
Weine
zen Trau
zeugen,
des We
hol- und
Weinen
Sch
welche
Oeffnen
man de
Zuckers
Gährun
nen sta
Köpfe
melte
die Pfr
Flasche
Un
haltigen
ist aus

ter Zusatz von Kreide und die durch Einwirkung von Wasserstoff in *statu nascendi* auf Aldehyd:



Auf synthetischem Wege erhält man Alkohol durch Einwirkung von Aethylen (ölbildendem Gase) auf concentrirte Schwefelsäure. Lässt man ölbildendes Gas von concentrirter Schwefelsäure absorbiren und destillirt dann, so enthält das Destillat Aethylalkohol: Synthetische Darstellung des Alkohols.



Durch Zersetzungen zahlreicher Aethylverbindungen erhält man ebenfalls Alkohol.

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 (Tinkturen, *Extracta vinosa* 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 Weingeistes.

Geistige Getränke.

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

Wein ist der gegohrene Saft der reifen Weintrauben. Sein Alkoholgehalt schwankt zwischen 7 bis 24 Proc. Ausserdem enthält er Wasser, Gummi, Zucker, sogenannte Extractivstoffe (amorphe, nicht näher gekannte organische Materien), saures weinsaures Kali, sowie freie 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. Wein.

Schaumweine, moussirende Weine, Champagner sind leichte Weine, welche grosse Mengen von Kohlensäure comprimirt enthalten und bei dem Öffnen der Flasche entweichen lassen. Ihre Fabrikation beruht darauf, dass man den noch nicht vollständig vergohrenen Wein unter Zusatz von etwas Zuckersyrup auf starke Flaschen füllt und verkorkt, wobei eine abermalige Gährung stattfindet und die entwickelte Kohlensäure sich unter dem gegebenen starken Drucke im Weine löst. Durch vorsichtiges Öffnen der auf die Köpfe gestellten Flaschen lässt man die gebildete, in den Hälsen angesammelte Hefe austreten, füllt mit gereinigtem Weine nach und verschliesst nun die Pfropfe luftdicht. Bei dieser Fabrikation findet durch Zerspringen von Flaschen ein nicht unerheblicher Verlust statt. Schaumweine.

Unter Branntwein überhaupt versteht man durch Destillation weingeisthaltiger Flüssigkeiten gewonnene Producte. Der Kartoffelbranntwein ist aus der Kartoffelmaische gewonnen, der Kornbranntwein aus Cerealien, Branntwein.

148 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Cognac durch Destillation von französischen Weinen, Taffia oder Rataffia aus dem in Gährung versetzten unkrystallisirbaren 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 Ameisensäureäther aromatisirt. Den Zwetschenbranntwein (Slibowitz^a 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, man hat ihn Diastas genannt. 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 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 bis 4 Proc., der der Doppelbiere 5 bis 7 Proc., der der englischen Biere 5 bis 8 Proc.

Kumis, Arsa.

Aus der Milch der Kühe und Stuten bereiten die Baschkiren und Kal-

mücken
Gährung
Branntw

Das

1.

A
Von ihm
und zu
hergehe

A

D
beim V
gleichu

M
Weing
hitzun
kohler
der ät
zur K
zur A
nung
ten R

Kohle
Säure
hydra
dünn
gewö

meist
M ei

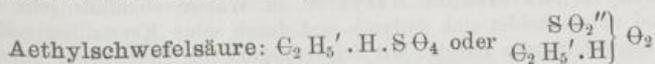
ist.
in A

mücken ein weingeistiges Getränk, indem sie durch ein Ferment selbe in Gährung versetzen (Kumis), und dann destilliren. Dieses Getränk, eine Art Braantwein, führt den Namen Arsa.

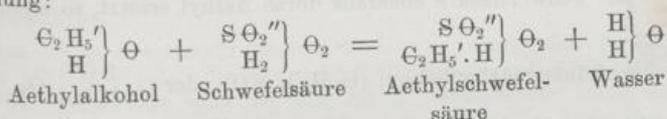
Das Radical Aethyl enthaltende Derivate des Aethylalkohols.

1. Uebertragung des Aethyls in die Moleküle anorganischer und organischer Säuren.

Aethersäuren und zusammengesetzte Aether des Aethyls. Von ihnen gilt alles, was S. 84 und 85 und S. 118 von den Aethersäuren und zusammengesetzten Aethern im Allgemeinen und von jenen des vorhergehenden Radicals: des Methyls im Besonderen gesagt wurde.



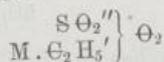
Diese Säure entsteht in analoger Weise wie die Methylschwefelsäure beim Vermischen von Schwefelsäure und Aethylalkohol nach der Formelgleichung:



Man erhält die Aethyl-Schwefelsäure, indem man gleiche Gewichtstheile Weingeist von 85 Proc. und Schwefelsäurehydrat unter Vermeidung der Kohlensäure vermisch, das Gemisch nach 24 Stunden mit Wasser verdünnt und mit kohlen saurem 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, giebt nach der Trennung des schwefelsauren Baryts die Aethylschwefelsäure, die im luftverdünnten Raume bis zur Syrupsconsistenz verdunstet wird.

Klare dickliche, sehr stark saure Flüssigkeit von 1,315 specif. 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.

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



ist. Die äthylschwefelsauren Salze sind in Wasser und meist auch in Alkohol leicht löslich und geben bei der trocknen Destillation mit

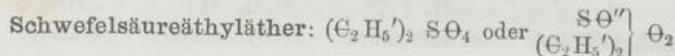
150 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Kalkhydrat schwefelsaures Salz und Alkohol. Für sich destillirt, geben sie das sogenannte schwere Weinöl, eine ölarartige, unangenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, welche sich bei schlecht geleiteter Destillation auch im rohen Aether findet. Beim Kochen liefert das Weinöl ein leichtes Oel: Aetherol, dem ölbildenden Gase isomer und beim Stehen in der Kälte, scheidet sich zuweilen ein fester Körper, das Aetherin, ab, der bei 110° C. schmilzt und bei 260° C. sublimirt. Er besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das Aetherol.

Der äthylschwefelsaure Kalk krystallisirt in wasserhaltigen vierseitigen Tafeln und ist in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung, mit kohlen-saurem Kali versetzt, giebt 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.

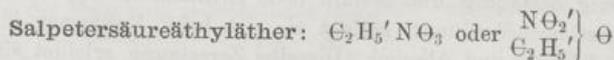
Wird in der Aethylschwefelsäure das noch übrige typische Wasserstoffatom der Schwefelsäure ebenfalls durch Aethyl ersetzt, so erhält man den



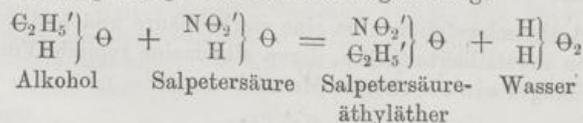
Schwefelsäureäthyläther.

Farblose, aromatisch riechende, völlig neutrale Flüssigkeit von 1,12 specif. Gew., mit Wasser nicht mischbar und nur schwierig unzersetzt destillirbar. In rauchender Salpetersäure ohne Zersetzung löslich und wird daraus durch Wasser gefällt. Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt der Schwefelsäureäthyläther in Alkohol, Aethylschwefelsäure und Isäthion-säure.

Schematisch lässt sich die Bildung dieses zusammengesetzten Aethers durch die bei dem Schwefelsäure-Methyläther gegebene Formelgleichung ausdrücken. Man erhält ihn aber am einfachsten durch Einwirkung von Aethyläther auf Schwefelsäureanhydrid, wobei der Vorgang der einer molekularen Umlagerung ist: $[(C_2H_5)_2 \Theta + S \Theta_3 = (C_2H_5)_2 S \Theta_4]$.



Seine Bildung erfolgt nach der Formelgleichung:

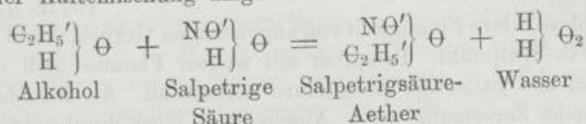


Salpetersäureäthyläther.

Farbloses aromatisch riechendes Liquidum von süßlich brennendem Geschmack, von 1,11 specif. Gew. bei + 85° C. siedend. Rasch erhitzt explodirend, brennbar, unlöslich in Wasser.

Salpetrigsäure-Aethyläther: $(C_2H_5')N\Theta_2$ oder $\left. \begin{matrix} N\Theta' \\ C_2H_5' \end{matrix} \right\} \Theta$

Er bildet sich beim Einleiten von salpetrigsaurem Gas in Alkohol, der mit einer Kältemischung umgeben ist nach der Formelgleichung: Salpetrigsäure-Aethyläther.



Blassgelbe, angenehm obstartig riechende Flüssigkeit von 0,947 specif. 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. Durch Kalihydrat wird er allmählich in salpetrigsaures Kali und Alkohol umgesetzt.

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.

Vorsicht bei seiner Aufbewahrung.

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 Aethers findet sich nach beendigter Operation in dieser Vorlage. Durch Schütteln mit Wasser, Decantiren und Rectification über Chlorcalcium wird er gereinigt.

Darstellung.

Auch durch Destillation eines Gemisches von salpetrigsaurem Kali, Schwefelsäure und Alkohol kann er mit Vortheil dargestellt werden. Der *Spiritus nitroso-aethereus* der Officinen, im Wesentlichen eine Auflösung von salpetrigsaurem Aethyl in Weingeist, wird gewöhnlich durch Destillation von *Spiritus vini rectificatissimus* mit concentrirter Salpetersäure dargestellt und enthält dann ausser freier Säure, von der er durch Schütteln mit kohlen-saurem Kali oder gebrannter Magnesia befreit werden kann, gewöhnlich noch Aldehyd und Essigäther.

des *Spiritus nitroso-aethereus*.

Borsäure-Aethyläther: $(C_2H_5')_3 Bo \Theta_3$ oder $\left. \begin{matrix} Bo''' \\ (C_2H_5')_3 \end{matrix} \right\} \Theta^3$

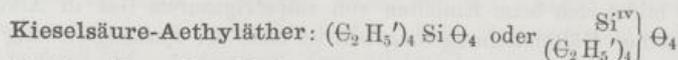
Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, brennend gewürzhaftem Geschmack, 0,885 specif. Gew. und 119° Siedpunkt. Ist entzündlich und brennt mit schön grüner Flamme unter Entwicklung weisser Borsäuredämpfe. Löst sich in Wasser, Weingeist und Aether, zersetzt sich aber in wässriger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

Borsäure-Aethyläther.

Man erhält den Borsäure-Aethyläther bei der Einwirkung von dreifach Chlorbor auf Alkohol. Besser aber durch Destillation eines innigen Gemenges von äthylschwefelsaurem Kali und entwässertem Borax, Schütteln des Destillats mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Chlorcalcium und Rectification der decantirten oberen sich bildenden Schichte.

152 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

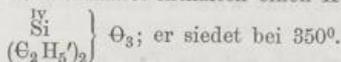
Es scheinen auch noch andere Verbindungen des Aethyls mit der Borsäure zu existiren. Sie sind aber noch nicht genügend studirt.



Kieselsäure-Aethyläther.

Farblose, klare Flüssigkeit von angenehmem Geruch, 0,983 specif. Gew. und 165° C. Siedpunkt. Brennbar mit weisser Flamme, sich mit Wasser in Alkohol und gallertige Kieselsäure zersetzend. An feuchter Luft erfolgt dieselbe Zersetzung unter Abscheidung einer durchsichtigen Kieselgallerte, die allmählich so hart wird, dass sie Glas ritzt.

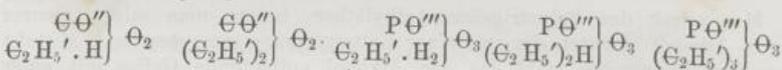
Man erhält den Kieselsäureäther durch Einwirkung von Chlorsilicium auf Alkohol und Destillation. Die bei höherer Temperatur übergehenden Antheile des Destillates enthalten einen Kieselsäureäther von der Zusammensetzung:



Auch ein Ueberchlorsäureäthyläther: $(\text{C}_2\text{H}_5')\text{Cl}\Theta_4$, eine höchst explosive Flüssigkeit, ist dargestellt.

Aethyl-derivate der Kohlensäure, Phosphorsäure u. schwefligen Säure.

Von mehrbasischen Säuren sind nachstehende Aethylderivate mehr oder weniger genau studirt:



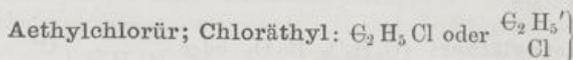
Aethyl- Kohlensäure- Aethylphosphor- Phosphorsäure-
kohlensäure Aethyläther säuren Aethyläther

$\left. \begin{array}{c} \text{S}\Theta'' \\ (\text{C}_2\text{H}_5')_2 \end{array} \right\} \Theta_2$ Da diese Verbindungen keinerlei praktische Bedeutung besitzen, so mag ihre Aufzählung genügen.

Schwefligsäureäthyläther

Haloidäther des Aethyls.

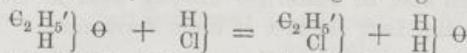
Haloidäther des Aethyls. Von ihnen gilt alles bei dem Haloidäther des Methyls Gesagte. Es sind die Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorverbindungen des Aethyls.



Chloräthyl.

Farblose, bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, bei + 11° C. 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 nach der Formelgleichung:



Aethylalkohol Salzsäure Chloräthyl Wasser

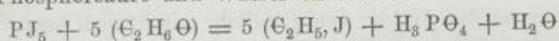
durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in ein erwärmtes Gemisch von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure und gleichzeitige Destillation. Das Destillat leitet man in eine tubulirte, halb mit lauwarmem Wasser gefüllte Flasche und aus dieser in eine schmale cylindrische Flasche, die in

einer Kältemischung steht. Das Destillat wäscht man mit Wasser, und rectificirt es über Magnesia.

Aethyljodür; Jodäthyl: $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ oder $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5' \\ \text{J} \end{array} \right\}$

Farblose Flüssigkeit von ätherartigem Geruch, 1,946 specif. Gew. und Jodäthyl. 72,2° C. Siedepunkt. In Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich und daraus durch Wasser wieder fallbar. 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.

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



Auf synthetischem Wege erhält man das Jodäthyl durch Einwirkung des Aethylens: C_2H_4 , auf Jodwasserstoff: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HJ} = \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$.

Das zweckmässigste Verfahren ist folgendes: In ein Gemenge von 10 Thln. amorphen Phosphor und 30 Thln. Alkohol von 90 Proc. trägt man in Portionen 100 Thle. trockenes Jod ein, lässt 24 Stunden stehen und destillirt das gebildete Jodäthyl ab. Das Destillat wird mit etwas Natronlauge geschüttelt, das gefällte Jodäthyl von der überstehenden wässerigen Schicht getrennt, durch Chlorcalcium entwässert und nun durch Destillation rein erhalten.

Aethylbromür; Bromäthyl: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ oder $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5' \\ \text{Br} \end{array} \right\}$

Farblose, ätherartig riechende Flüssigkeit von 1,4 specif. Gew. und Bromäthyl. 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.

So wie das Aethyl den typischen Wasserstoff der anorganischen Säuren substituiren kann, so kann es auch jenen der organischen ein- und mehrbasischen Säuren ersetzen. Diese Verbindungen finden jedoch ihre passendste Stelle bei den betreffenden Säuren.

2. Uebertragung des Aethyls in das Molekül des Aethylalkohols.

Aethyläther; Aethyloxyd: $\text{C}_4\text{H}_{10}\Theta$ oder $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5' \\ \text{C}_2\text{H}_5' \end{array} \right\} \Theta$ oder $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \Theta \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$

Der Aethyläther, auch wohl „Aether“ schlechthin geheissen, ist eine Eigenschaft.

154 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

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 diesser 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 Gasmengenge.

Sein Dampf mit Luft gemischt bildet ein explosives Gasmengenge.

Physiologische Wirkungen.

Eingeathmet, bewirken die Dämpfe des Aethoxyds 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.

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. Er löst Schwefel, Phosphor, Brom und Jod und einige Eisensalze auf, er ist das Hauptlösungsmittel für Fette, Harze und ätherische Oele, weshalb er in der praktischen organischen Chemie und Pharmacie eine ausgedehnte Anwendung findet.

Er ist das Hauptlösungsmittel für Fette, Harze und ätherische Oele.

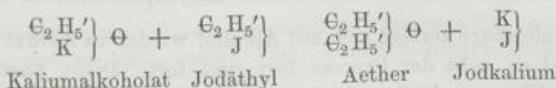
Zersetzungen.

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, vergl. Bd. I. 3. Aufl. S. 652). 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 und gleichzeitig Wasserstoff-superoxyd gebildet. Durch eine glühende Röhre geleitet, wird der Aether ebenfalls zersetzt. Chlor, Brom und Jod geben damit zahlreiche Substitutionsproducte.

Bildung und Darstellung.

Der Aethyläther bildet sich beim Erhitzen von Aethylalkohol (Weingeist) mit solchen Agentien, welche wasserentziehend wirken, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, Fluorbor, Zinkchlorid, Zinnchlorid. Aether bildet sich ferner bei dem Erhitzen des Alkohols auf 200° C. in zugeschmolzenen Glasröhren mit Jodquecksilber, gewissen Metalloxyden (wie Eisen-, Uranoxyd), mit schwefelsaurer Thonerde, Jodäthyl, Salzsäure u. a. m., sowie auch durch Behandlung von Kaliumalkoholat mit Jodäthyl. Letztere Bildung erläutert nachstehende Formelgleichung:

Z
mer d
V
peratu
und A
Produ
unver
kohol
der F
nähme
ja im
Kraft
dung
tische
Affini
kung
gebild
duct
esse,
gehal
hydr
schw
setze
sonac
Köm
hol z



Zur zweckmässigen Darstellung des Aethers benutzt man aber immer die concentrirte Schwefelsäure.

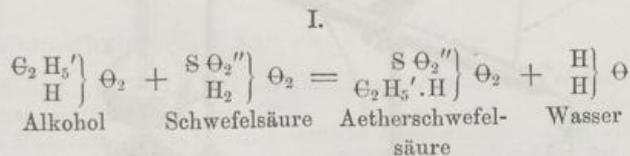
Wenn man Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 140° C. destillirt, so enthält das Destillat Aether, Wasser und Alkohol (bei nicht gut geleiteter Operation enthält es noch andere Producte, wie Weinöl, schweflige Säure u. a.), in der Retorte bleibt unveränderte Schwefelsäure, welche sonach neue Mengen von Alkohol wieder 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 verwandelte, 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 Aetherschwefelsäure gebildet werde, welche der Ausgangspunkt für die Bildung des Aethers sei.

Theorie der Aetherbildung.

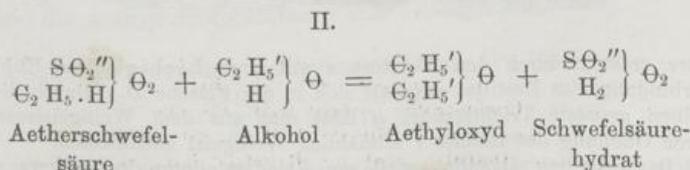
Nach der nun herrschenden Ansicht ist die Aetherbildung das Product zweier gleichzeitiger neben einander verlaufender chemischer Prozesse, die obgleich zeitlich nicht getrennt, doch theoretisch auseinander gehalten werden müssen.

Die Aetherbildung beruht auf zwei gleichzeitigen Vorgängen, a. der Umsetzung von Alkohol und Schwefelsäure in Aetherschwefelsäure und Wasser;

1. Beim Zusammenkommen von Alkohol und Schwefelsäurehydrat bildet sich, wie wir bereits S. 149 erörtert haben, Aetherschwefelsäure und Wasser:



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



b. der Umsetzung von Alkohol und Aetherschwefelsäure in Aethyläther und Schwefelsäure.

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, warum endlich eine begrenzte Menge davon hinreicht, grosse Quantitäten von Alkohol in Aether zu verwandeln.

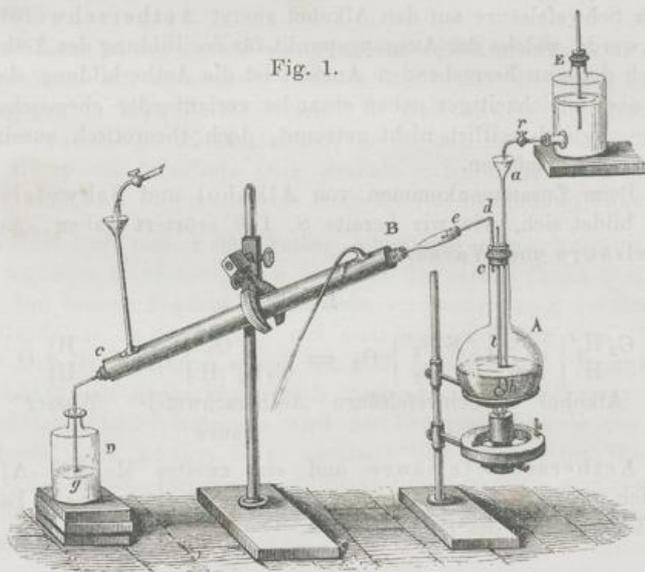
Das zweckmässigste Verfahren zur Gewinnung des Aethers ist folgendes:

Zweckmässigste Methode der Darstellung des Aethers.

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* (Fig. 1) enthält die Mischung von Weingeist und Schwefel-

Fig. 1.



säure, er steht durch den Vorstoss *e* mit dem Liebig'schen Kühler *B* in Verbindung, das Destillat sammelt sich in der Flasche *D*. Durch die in den Kolben gepasste Trichterröhre *a* lässt man aus dem Weingeistreservoir *E* durch Oeffnung des Hahnes *r* allmählich Weingeist nachfließen.

Das erhaltene Destillat wird zur Reindarstellung des Aethers mit dem gleichen Volumen Wasser und etwas Kalkmilch geschüttelt, 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.

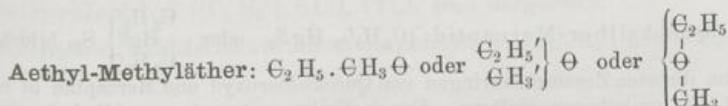
3. *Uebertragung des Methyls in das Molekül des Aethylalkohols und Uebertragung des Kaliums in das Molekül desselben.*

Intermediäre Aether des Aethyls und Aethylate. Man versteht unter der Bezeichnung: intermediäre Aether Verbindungen, welche nach der typischen Auffassung als ein Wassermolekül angesehen werden müssen, in welchem die beiden Wasserstoffatome durch zwei verschiedene einwerthige Alkoholradicale vertreten sind. Ihr Charakter ist vollkommen jener der Aether.

Intermediäre Aether und Aethylate.

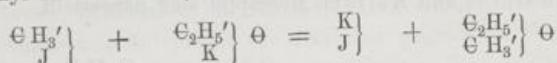
Aethylate aber nennt man vom Aethylalkohol sich ableitende Verbindungen, in welchen der typische Wasserstoff des Alkohols durch einwerthige Metalle ersetzt ist.

Derartige Verbindungen beider Classen sind:

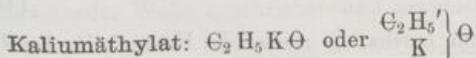


Erhält man durch Einwirkung von Jodäthyl auf Kalium-Methylat, oder von Jodmethyl auf Kaliumäthylat.

Aethyl-Methyläther.



Bei 11° C. siedende ätherische Flüssigkeit.



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

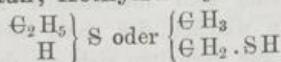
Kaliumäthylat.

Das Natriumäthylat besitzt ähnliche Eigenschaften. Man erhält beide Verbindungen durch Einwirkung von Kalium oder Natrium auf absoluten Alkohol.

4. Sulfoderivate des Aethyls. Hierher gehören die den Sulfüren und Sulfhydraten des Methyls entsprechenden Verbindungen, Aethylsulfonsäure, die Aethylsulfokohlensäure und Triäthylsulfur.

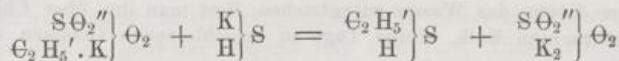
Sulfoderivate des Aethyls.

Aethylmercaptan; Aethylsulfhydrat: $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ oder



Diese Verbindung wird in ganz analoger Weise erhalten, wie das Methylmercaptan, durch Destillation nämlich von äthylschwefelsaurem Kalium mit Kaliumsulfhydrat:

Aethylmercaptan.



Aethylschwefelsaures Kalium- Aethyl- Schwefelsaures
Kalium sulfhydrat mercaptan Kalium

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 specif. Gew. ist 0,835), ist aber leicht löslich in Alkohol und Aether.

Mit vielen Metalloxyden setzt sich das Aethylsulfhydrat unter Abscheidung von Wasser sogleich in

Mercaptide, d. h. Schwefeläthylschwefelmetalle um, am leichtesten mit Quecksilber.

Quecksilber-Mercaptid: $(\text{C}_2\text{H}_5')_2 \text{HgS}_2$ oder $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5' \\ \text{Hg}'' \\ \text{C}_2\text{H}_5' \end{array} \right\} \text{S}_2$, bildet sich beim directen Zusammenbringen von Quecksilberoxyd und Mercaptan in einem mit Eis umgebenen Gefässe. 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.

Aethylsulfür; Schwefeläthyl: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ oder $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5' \\ \text{C}_2\text{H}_5' \end{array} \right\} \text{S}$ oder $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{S} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$

Aethyl-
sulfür.

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

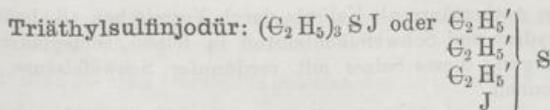
Man erhält das einfach Schwefeläthyl durch Einleiten von Chloräthyl in eine alkoholische Lösung von einfach Schwefelkalium unter Erwärmen. Das Schwefeläthyl destillirt mit Weingeist gemengt über und wird aus dem Destillate durch Wasser abgetrennt.

Auch ein Aethyl- und Trisulfür, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}_3$, existiren. Sie entstehen bei der Destillation von äthylschwefelsaurem Kali mit zweifach oder dreifach Schwefelkalium und bei der Behandlung von Natriummercaptid mit Jod.

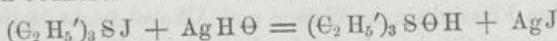
Sulfo-
derivate des
Aethyls, in
welchen der
Schwefel als
vierwerthiges
Element
fungirt.

In neuerer Zeit sind sehr interessante Aethylverbindungen des Schwefels dargestellt, in welchen der sonst zweiwerthige Schwefel als vierwerthig fungirt. Sie verhalten sich zu denen des zweiwerthigen Schwefels, wie die des fünfwerthigen Phosphors, Arsens und Antimons zu jenen der dreiwerthigen.

Behandelt man Aethylsulfür mit Jodäthyl, so vereinigen sich die Moleküle beider Verbindungen zu



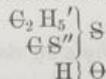
nach der Formelgleichung: $(C_2H_5')_2S + C_2H_5'J = (C_2H_5')_3SJ$. Die Verbindung stellt in Wasser und Weingeist leicht lösliche Krystalle dar, welche beim Erhitzen wieder in Aethylsulfür und Aethyljodür zerfallen. Behandelt man das Triäthylsulfinjodür mit Silberoxyd und Wasser, so scheidet sich Jodsilber ab und es entsteht nach der Formelgleichung:



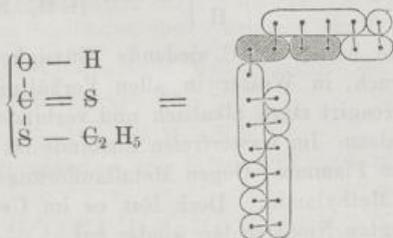
Triäthylsulfinhydroxyd; Triäthylsulfinhydrat: $(C_2H_5')_3S\Theta H$ zerfliessliche stark alkalisch reagirende krystallinische Masse; die Lösung derselben fällt die meisten Metalloxyde, treibt Ammoniak aus den Ammoniaksalzen aus und verbindet sich mit 1 Mol. Säure zu neutral reagirenden löslichen Salzen.

Auch ein Triäthylsulfinchlorid, $(C_2H_5')_3SCl$, und Triäthylsulfinplatinchlorid, $2[(C_2H_5')_3SCl], PtCl_4$ sind dargestellt.

Aethylsulfokohlensäure; Xanthogensäure: $H C_2H_5', \Theta S_2\Theta$ oder



Diese Verbindung kann als ein Aethylderivat einer Sulfocarbonsäure angesehen werden, in welcher ein Atom S durch ein Atom Θ substituiert ist. Dieser Auffassung entspricht die erste der gegebenen Formeln. Die zweite nimmt den gemischten $\left. \begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} \Theta$ zu Hülfe. Die Structurformel könnte in nachstehender Weise geschrieben und graphisch dargestellt werden:



wobei die schraffirten Atome den Schwefel bedeuten.

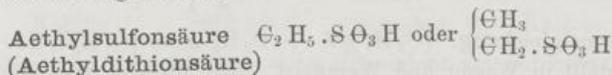
Farblose, ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von unangenehmem Geruch, Lackmus zuerst röthend, dann bleichend, treibt die Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien aus, ist leicht entzündlich und zerlegt sich beim Kochen in Alkohol und Schwefelwasserstoff.

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

Aethylsulfokohlensäure.

160 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

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



Diese Verbindung enthält wie das correspondirende Methylderivat den Schwefelsäurerest $\text{S} \Theta_3\text{H}$, welcher durch eine Verwandtschaftseinheit des Schwefelatoms direct mit dem Kohlenstoffkern in Verbindung steht.

Aethylsulfonsäure.

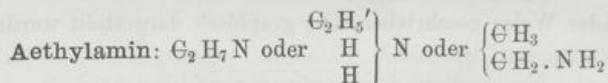
Oelartige Flüssigkeit, in Wasser und Alkohol leicht löslich, von unangenehm saurem Geschmack, in der Kälte krystallisirbar, erst in hoher Temperatur zersetzt. Die Salze sind in Wasser leicht löslich, krystallisirbar und ziemlich beständig. Beim Schmelzen mit Kalihydrat verwandeln sie sich in schwefligsaures und schwefelsaures Kali zu gleichen Molekülen.

Man erhält diese Säure in analoger Weise wie die Methylsulfonsäure durch Oxydation von Aethylbisulfid, Aethylmercaptan, oder auch wohl Aethylsulfocyanür mittelst Salpetersäure. Man stellt zuerst das Bleisalz dar und zerlegt dieses mit Schwefelwasserstoff.

5. Uebertragung des Aethyls in das Molekül des Ammoniaks.

Ammoniakbasen des Aethyls.

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.



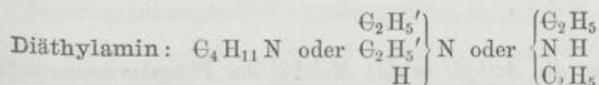
Aethylamin.

Leichtbewegliche, bei $+ 18^\circ\text{C}$. siedende Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch, in Wasser in allen Verhältnissen löslich. Es schmeckt kaustisch, 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 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 giebt es Aethylamin-Platinchlorid: $2 (\text{C}_2\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl})$, PtCl_4 , 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.

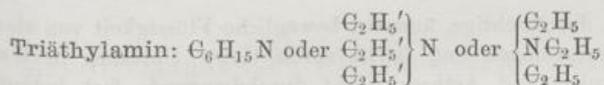
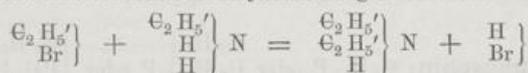
Das Aethylamin treibt beim Erwärmen aus den Ammoniaksalzen das Ammoniak vollständig aus. Das Aethylamin treibt Ammoniak aus den Ammoniaksalzen aus.

Bildungs- und Darstellungsweise des Aethylamins ist der des Methylamins vollkommen analog. Von besonderem Interesse ist seine Bildung durch einfache Wasserstoffaddition zu Cyanmethyl, d. h. bei der Einwirkung von Wasserstoff in *statu nascendi* auf Cyanmethyl: $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN} + 4\text{H} = \text{C}_2\text{H}_7\text{N}$. Diese Bildung ist der des Methylamins aus Blausäure und Wasserstoff analog.



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

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

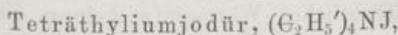


Leichte, farblose, stark alkalische, flüchtige und brennbare Flüssigkeit, die in Wasser nicht sehr löslich ist. Triäthylamin.

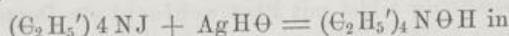
Bildet mit Säuren wohlcharakterisirte Salze. Das Platindoppelsalz ist ausserordentlich löslich in Wasser, aus der Lösung krystallisirt es in prachtvollen morgenrothen Krystallen.

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

Behandelt man Triäthylamin mit Jodäthyl, so vereinigen sich die Moleküle beider Verbindungen zu



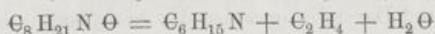
welches bei der Einwirkung von Silberoxyd und Wasser nach der Formelgleichung:



Teträthylumhydroxyd, (Teträthylumoxydhydrat), $(\text{C}_2\text{H}_5')_4\text{N}\Theta\text{H}$, verwandelt wird.

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 Teträthylum- Teträthylumoxydhydrat.

oxydhydrat ist nicht flüchtig und zersetzt sich schon beim Erhitzen auf 100° C. in Wasser, Triäthylamin und Aethylen (ölbildendes Gas):



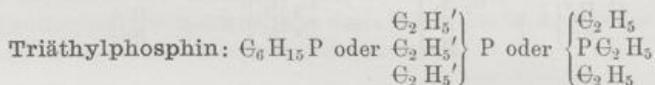
Mit Säuren bildet es krystallisirbare, sehr leicht lösliche Salze. Das Platindoppelsalz krystallisirt in dem Ammoniumplatinchlorid ähnlichen orangegelben octaëdrischen Krystallen. Ausser dem Teträthylumjodür giebt es noch ein Tri- und Pentajodid; ersteres bildet bläulich schwarz auf der Oberfläche lasurblaue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

Uebertragung des Aethyls in das Molekül des Phosphorwasserstoffs.

Phosphorbasen des Aethyls.

Phosphorbasen des Aethyls. Von ihnen gilt alles, was von den entsprechenden Verbindungen der Methylreihe gesagt wurde, insbesondere, was ihren allgemeinen Charakter, ihre Bildung und ihre Darstellung betrifft.

Die wichtigsten Verbindungen sind folgende:



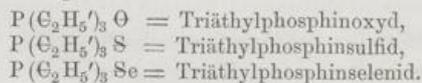
Triäthylphosphin.

Farblose, durchsichtige, äusserst bewegliche Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen und 0,812 specif. Gew. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; riecht durchdringend, fast betäubend, verdünnt 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.

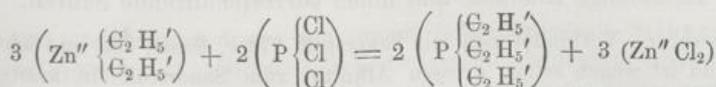
Das Triäthylphosphin ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, an der Luft aber wird es sauer, indem es sich oxydirt. Mit Säuren verbindet es sich langsam aber unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, die sich sogar bis zur Entzündung steigern kann. Die meisten der Verbindungen mit Säuren sind krystallisirbar,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

Verbindungen des Triäthylphosphins.

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

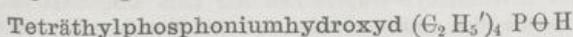


Das Triäthylphosphin wird in ganz analoger Weise erhalten, wie das Trimethylphosphin, nämlich durch Einwirkung des Phosphorchlorürs auf Zinkäthyl nach der Formelgleichung:



Triäthylphosphin vereinigt sich mit Aethyljodür direct zu

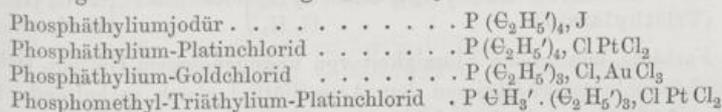
Teträthylphosphoniumjodür: $(\text{C}_2\text{H}_5')_4\text{P J}$, ein weisses Krystallpulver, welches mit Silberoxyd und Wasser behandelt durch Substitution von J durch H Θ (Hydroxyl, Wasserrest) nach der uns schon geläufigen Formelgleichung:



liefert. Die Eigenschaften dieser Verbindung entsprechen jenen des Teträthylphosphoniumhydroxyds und Tetramethylphosphoniumhydroxyds.

Teträthyl-
phospho-
nium-
hydroxyd.

Sie ist sehr zerfliesslich, schmeckt bitter und zieht aus der Luft geringe Kohlensäure an. Mit Säuren bildet sie krystallisirbare Salze, mit Platinchlorid giebt die salzsaure Lösung eine orangegelbe Doppelverbindung. Aehnliche Verbindungen giebt auch Goldchlorid. Die bisher dargestellten Verbindungen sind folgende:



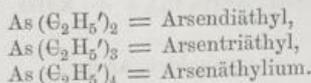
Metallverbindungen (Organometalle) des Aethyls.

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

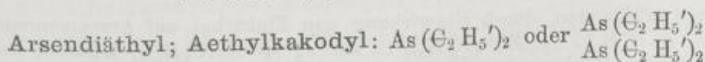
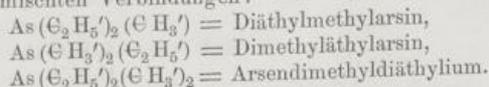
Aethyl und Arsen.

Die Arsenäthyle sind den Arsenmethylverbindungen proportional zusammengesetzt. Doch ist das Arsenmonäthyl noch nicht dargestellt. Man kennt die Radicale:

Aethyl und
Arsen.



Ferner die gemischten Verbindungen:



Gelbliches, knoblauchartig riechendes, in Wasser unlösliches Liquidum, in Alkohol und Aether leicht löslich und zwischen 185 bis 195° C. siedend. Bei Zutritt der Luft entzündet es sich schon bei gewöhnlicher

Arsen-
diäthyl.

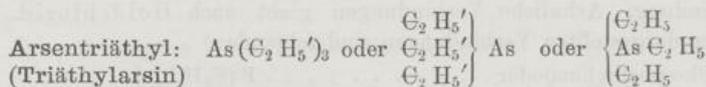
Temperatur. Verbindet sich mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod und Schwefel und ist wegen seiner grossen Affinität zum Sauerstoff ein kräftiges Reductionsmittel. Es reducirt die Oxyde der edlen Metalle und reducirt Schwefelsäure zu schwefliger Säure.

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

Die Arsendiäthylsäure, $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}(\text{OH})$, bildet sich, wenn eine weingeistige Lösung des Arsendiäthyls längere Zeit der Luft ausgesetzt ist. Sie ist krystallisirbar, zerfliesslich und verbindet sich mit Metalloxyden zu wohlcharakterisirten Salzen.

Arsendiäthyljodür: $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$, durch directe Vereinigung von Jod und Arsendiäthyl gebildet, ist ein schweres gelbes, in Wasser unlösliches Oel.

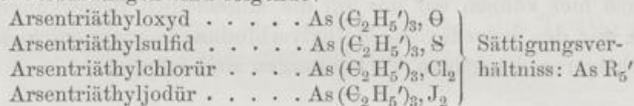
Man erhält das Arsendiäthyl neben Arsenetriäthyl bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsennatrium. Das Arsendiäthyl geht bei der Destillation in einer Kohlensäureatmosphäre gegen das Ende der Destillation über.



Arsen- triäthyl.

Farblose, bewegliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, sich in ihren Löslichkeitsverhältnissen dem Arsendiäthyl 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:

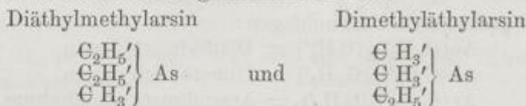


Das Arsenetriäthyl oxyd verbindet sich mit Salpetersäure. Sonstige Verbindungen desselben mit Säuren kennt man nicht.

Das Triäthylarsin bildet sich neben Arsendiäthyl bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsennatrium und destillirt vor dem Arsendiäthyl über. Auch bei der Destillation des Arsenäthyljodürs über Kalihydrat wird neben Alkohol Triäthylarsin erhalten: $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} + \text{KH}\text{O} = \text{KJ} + \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

Diäthyl- methylarsin und Dimethyläthylarsin.

Ausserdem kennt man die gemischten Arsine:



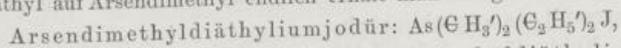
ersteres erhält man durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Arsenmonomethyljodür: $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{J} + \text{Zn}''(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{Zn}''\text{J}_2 + \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; letzteres bei der Behandlung von Arsendimethyljodür mit Zinkäthyl. Beides sind bewegliche, farblose, unangenehm riechende flüchtige Flüssigkeiten.

Teträthylarsoniumhydroxyd: $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4(\text{OH})$.

Das Arsenetriäthyl vereinigt sich mit Jodäthyl direct zu Arsen-

äthylumjodür und dieses geht durch Behandlung mit Silberoxyd ^{Teträthyl-} ^{arsonium-} ^{hydroxyd.} unter Bildung von Jodsilber in Teträthylarsoniumhydroxyd, oder Arsenäthylumoxydhydrat über, welches beim Eindampfen als weisse zerfließliche Masse zurückbleibt. Es besitzt alkalische Reaction, zieht Kohlensäure aus der Luft an und neutralisirt Säuren vollständig.

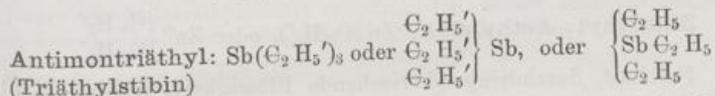
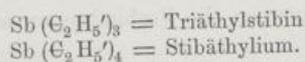
Auch durch Einwirkung von Jodäthyl auf gepulvertes Arsen in zugeschmolzenen Röhren wird Arsenäthylumjodür erhalten. Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsendimethyl endlich erhält man die gemischte Verbindung



welches mit Silberoxyd Jodsilber und Arsendimethyldiäthylumoxydhydrat: $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5')_2(\Theta\text{H})$, giebt.

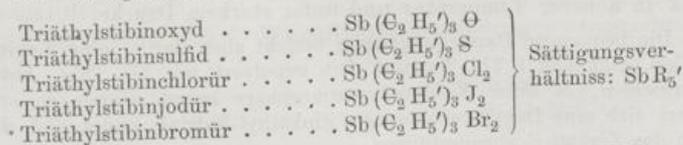
Aethyl und Antimon.

Man kennt zwei Verbindungen des Aethyls mit Antimon, welche als un- ^{Aethyl und} ^{Antimon.} gesättigte Verbindungen (bezogen auf SbR_5') beide organische Radicale sind, nämlich:

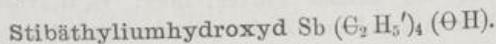


Wasserhelle dünne Flüssigkeit von 1,324 specif. Gew., bei 158° C. ^{Triäthyl-} ^{stibin.} siedend. Riecht zwiebelartig, raucht an der Luft und verbrennt bald mit leuchtender Flamme. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Es oxydirt sich schon beim Stehen seiner alkoholischen Lösung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

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 zwei Reihen von Salzen, welche 1 oder 2 Mol. Säure enthalten.



Bildungsweise, allgemeiner Charakter und Eigenschaften dieser Verbindung sind analog denen des Arsen- und Stibmethylum- und des Arsenäthylumoxydhydrats. ^{Stibäthyl-} ^{lium-} ^{hydroxyd.}

Aethyl und einwerthige Metalle.

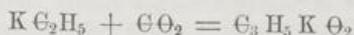
Kalium-
äthyl und
Natrium-
äthyl.

Aethylkalium; Kaliumäthyl: $\text{K C}_2\text{H}_5'$, bildet sich bei der Behandlung von Zinkäthyl mit Kalium, wobei Zink als solches abgeschieden wird, nach der Formelgleichung:



Die Verbindung ist krystallisirbar, aber noch nicht rein dargestellt. Wasser zersetzt sie augenblicklich.

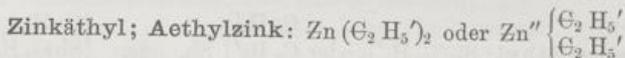
Mit Kohlensäure behandelt verwandelt sich das Kaliumäthyl in propionsaures Kalium:



Aethylnatrium; Natriumäthyl: $\text{Na C}_2\text{H}_5'$, verhält sich in allen Stücken wie die obige Verbindung.

Aethyl und zweiwerthige Metalle.

Hier kommen vorzugsweise die Verbindungen mit Zink und Quecksilber in Betracht:



Zinkäthyl.

Farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, welche bei 118°C . siedet und ein specifisches Gewicht von 1,182 hat. An der Luft entzündet es sich und verbrennt mit weisser leuchtender Flamme; durch Wasser wird es in Aethylhydrür und Zinkoxydhydrat umgesetzt.

Diese wichtige Verbindung, welche den Ausgangspunkt für die Darstellung zahlreicher metallhaltiger organischer Radicale bildet, wie aus dem Vorstehenden zur Genüge erhellt, ist kein Radical, da sie dem höchsten Sättigungsverhältnisse des Zinks entspricht.

Das Zinkäthyl bildet sich bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Zink in höherer Temperatur und unter starkem Drucke.

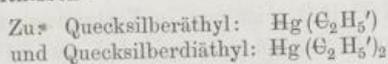
Darstellung.

Die bequemste Darstellungsweise besteht aber darin, eine Legirung von 4 Thln. Zink und 1 Thl. Natrium fein gepulvert, mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Jodäthyl zu übergiessen, in einer Kohlensäureatmosphäre zuerst gelinde zu erwärmen, wobei sich eine Doppelverbindung: Zinkäthyl-Jodzink bildet und dann einfach das Zinkäthyl abzudestilliren.

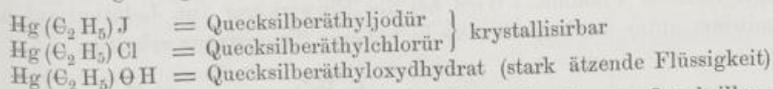
Die ätherische Lösung des Zinkäthyls geht bei Sauerstoffzutritt in Aethyloxyd-Zinkoxyd, ein weisses Pulver, über: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{Zn O}$, welches mit Wasser sich in Alkohol und Zinkoxydhydrat umsetzt.

Bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Zinkäthyl entsteht eine eigenthümliche stickstoffhaltige Säure (Dinitroäthylsäure), deren Zinksalz die empirische Formel $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Zn N}_2\text{O}_2$ ergibt. Durch Einwirkung von schwefliger Säure entsteht das Zinksalz einer Säure, deren empirische Formel $\text{C}_4\text{H}_8\text{S O}_2$ (Methylodithionsäure) ist. Die Constitution beider Säuren ist noch nicht aufgeklärt.

Hydrargyräthyle. Mit Quecksilber vereinigt sich das Aethyl in ^{Hydrargyräthyle.} zwei Verhältnissen:



Das Quecksilberäthyl ist im freien Zustande nicht bekannt, sondern nur in seinen gesättigten Verbindungen, als:



Die Bildungsweisen des Jodürs sind dieselben wie die des Quecksilbermethyljodürs, das Oxyhydrat erhält man aus dem Jodür oder Chlorür bei der Behandlung mit Silberoxyd. Das Chlorür erhält man durch Fällung der Quecksilberäthyl oxydsalze mit Salzsäure und bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Quecksilberchlorid.

Quecksilberdiäthyl: $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, ist eine farblose, bei 156°C . ^{Quecksilberdiäthyl.} siedende Flüssigkeit von 2,44 specif. Gew., unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Verhält sich als gesättigte Verbindung nicht wie ein Radical.

Man erhält das Quecksilberdiäthyl bei der Behandlung von Quecksilberchlorid oder Quecksilberäthylchlorid mit Zinkäthyl, ebenso auch bei der Einwirkung von Quecksilbermethylchlorür auf Zinkäthyl.

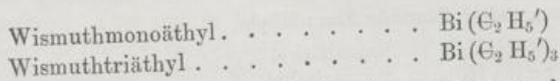
Weniger genau studirt ist

Magnesiumäthyl: $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Flüchtige, unangenehm riechende, ^{Magnesiumäthyl.} an der Luft sich entzündende und Wasser mit Heftigkeit zersetzende Flüssigkeit. Bildet sich bei der Einwirkung von Magnesium auf Jodäthyl in zugeschmolzenen erhitzten Röhren.

Aethyl und dreiwertige Metalle.

Wir zählen hierher die Aethylverbindungen des Wismuths, des Aluminiums und des Bors.

Man hat Grund, zwei Wismuthäthylverbindungen anzunehmen, ^{Wismuthäthyle.} nämlich:



ersteres ist im freien Zustande nicht bekannt, sondern nur als Chlorür und Jodür: $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ und $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{J}_2$, und als Oxyd: $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}$. Das Wismuthmonäthyl oxyd verbindet sich mit 2 Mol. Säure zu Salzen.

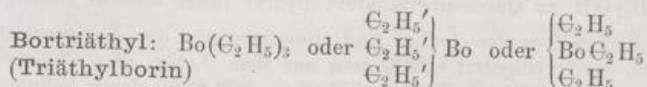
Das Wismuthtriäthyl: $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, ist eine unangenehm riechende, selbstentzündliche Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Vereinigt sich direct mit Jod. Seine alkoholische Lösung mit Salzsäure und Quecksilberchlorid versetzt, giebt Quecksilberäthylchlorür: $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ und Wismuthmonäthylchlorür.

168 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Das Wismuthtriäthyl erhält man bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Wismuthnatrium.

Aluminium-
äthyl.

Aluminiumäthyl: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5')_3$, ist nur in Verbindung mit Jodaluminium als eine farblose, durchdringend riechende, bei etwa 340° siedende Flüssigkeit bekannt, welche an der Luft stark raucht und das Wasser explosionsartig zersetzt. Verbrennt in Sauerstoffgas und in Chlorgas mit violetter Flamme. Wird bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Aluminium unter starkem Drucke in höherer Temperatur erhalten.



Bortriäthyl.

Farblose, bewegliche, heftig riechende, bei 95°C . siedende Flüssigkeit von 0,69 specif. Gew., an der Luft sich von selbst entzündend und mit grüner, russender Flamme verbrennend; bei nur allmählichem Luftzutritt oxydirt es sich zu einer bei 125°C . siedenden Flüssigkeit, deren empirische Formel $\text{Bo}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}_2$ ist, und die mit Wasser sogleich in Alkohol und eine Verbindung von der Formel $\text{Bo}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_2$ zerfällt. Mit Ammoniak verbindet sich das Bortriäthyl zu $\text{NH}_3, \text{Bo}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, einer öligen Flüssigkeit.

Man erhält das Bortriäthyl durch Behandlung von Borsäureäthyläther mit Zinkäthyl in ganz analoger Weise wie das Bortrimethyl (vergl. S. 138).

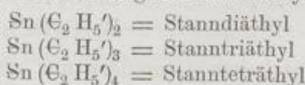
Auch ein Bordiäthyl scheint zu existiren. Das Chlorür desselben, $\text{Bo}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, bildet sich neben Aethylhydrür bei der Einwirkung concentrirter Salzsäure auf Bortriäthyl. Die Verbindung $\text{Bo}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_2$ ist wahrscheinlich das Oxyd dieses Bordiäthyls.

Aethyl und vierwerthige Metalle.

Stannäthyle.

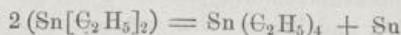
Stannäthyle. Zinnäthyle. Die Aethylverbindungen des Zinns gehen den Methylverbindungen dieses Metalls genau parallel und stimmen damit auch in ihren Eigenschaften sehr nahe überein.

Wir haben daher folgende Stannäthyle:



Stanndiäthyl verhält sich als zwei-, Stanntriäthyl als einatomiges Radical, das dem Sättigungsverhältniss $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{R}_4'$ entsprechende Stannteträthyl besitzt den Charakter einer gesättigten Verbindung.

Stanndiäthyl: $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5')_2$, ist ein farbloses dickflüssiges Oel von 1,558 specif. Gew. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Beim Erhitzen zerfällt es in metallisches Zinn und Stannteträthyl:



Man erhält das Stanndiäthyl bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinnnatrium, wobei sich Stanndiäthyl- und Stanntriäthyljodür bilden. Die ätherische, unter Luftabschluss bereitete Lösung beider, giebt nach dem Abdestilliren des Aethers, beim Versetzen mit Alkohol und Eindampfen Stanndiäthyl und Stanntriäthyl im freien Zustande.

Folgende Verbindungen des Stanndiäthyls sind dargestellt:

Stanndiäthyloxyd	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5')_2 \text{O}$	} Sättigungsverhältniss: $\text{Sn}^{\text{IV}} \text{R}'_4$
Stanndiäthyljodid	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5')_2 \text{J}_2$	
Stanndiäthylchlorid	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5')_2 \text{Cl}_2$	
Stanndiäthylbromid	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5')_2 \text{Br}_2$	
Stanndiäthyljodocyanid	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5')_2 \text{J Cy}$	
Stanndiäthylrhodanid	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5')_2 (\text{CNS})_2$	

Das Stannäthyloxyd, durch Fällung des Stannäthyljodids mit Ammoniak erhalten, ist ein weisses, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, welches mit Säuren Salze bildet. Die Verbindungen des Stannäthyls mit Chlor, Brom und Jod sind krystallisirbar.

Stanntriäthyl: $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5')_3$, ist eine farblose, ölige, in Alkohol unlösliche, bei der Destillation sich theilweise zersetzende Flüssigkeit, welche sich schon in der Kälte und direct mit Sauerstoff, Brom, Chlor und Jod verbindet.

Man erhält das Stanntriäthyl bei der Behandlung der Stanndiäthyl und Stanntriäthyl enthaltenden ätherischen Lösung des Productes der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinnnatrium (80 The. Zinn, 20 The. Natrium); man fällt mit Alkohol das darin unlösliche Stanntriäthyl aus, während Stanndiäthyl gelöst bleibt und aus der alkoholischen Lösung durch Wasser abgeschieden wird.

Von den Verbindungen des Stanntriäthyls erwähnen wir folgende:

Stanntriäthyloxyd	$\text{Sn} \left. \begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_5')_3 \\ (\text{C}_2\text{H}_5')_3 \end{matrix} \right\} \text{O}$	} Sättigungsverhältniss: $\text{Sn}^{\text{IV}} \text{R}'_4$
Stanntriäthylchlorid	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5')_3 \text{Cl}$	
Stanntriäthylbromid	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5')_3 \text{Br}$	
Stanntriäthyljodid	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5')_3 \text{J}$	
Stanntriäthylecyanid	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5')_3 (\text{C N})$	

Das Stanntriäthyl oxyd, im wasserfreien Zustande ein klares Oel, verbindet sich mit Wasser zu Stanntriäthyl oxydhydrat: $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{OH})$, welches sich bei der Zersetzung des Stanndiäthyljodids mit Kalihydrat bildet und farblose glänzende Prismen darstellt, die bei 45° C. schmelzen und bei 272° C. destilliren. Löst sich in Wasser, Alkohol und Aether.

Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und ist eine kräftige Salzbase. Die Salze krystallisiren leicht, sind sehr löslich und besitzen einen stechenden Geruch.

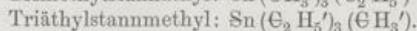
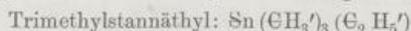
Die Jodüre, Bromüre und Chlorüre sind ölige Flüssigkeiten von heftigem, angreifendem Geruch.

So wie das Jodzinn bilden auch Stannäthyljodüre mit Ammoniak krystallisirte Doppelverbindungen. Stanntriäthyljodür-Ammoniak hat die Formel: $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{J}, 2 \text{H}_3 \text{N}$.

Stannteträthyl: $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5')_4$. Klare, farblose, bei 180° bis 181° C. siedende Flüssigkeit von ätherartigem Geruch und 1,187 specif. Gew., bildet sich beim Erhitzen von Stanndiäthyl, bei der Einwirkung von Stanndiäthyljodür auf Zinkäthyl, endlich bei der Behandlung von Zink-

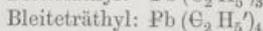
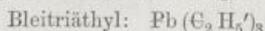
äthyl mit Zinnchlorid. Verhält sich als eine gesättigte Verbindung und nimmt weitere Elemente nicht auf. Jod und Brom entfernen vielmehr daraus einen Theil des Aethyls und führen es in Stanntriäthyl über.

Auch gemischte Stannäthyle sind dargestellt, nämlich:



Bleiäthyle.

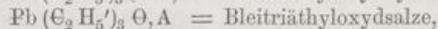
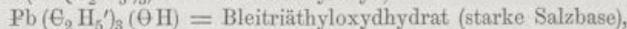
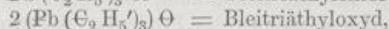
Bleiäthyle. Von derartigen Verbindungen, in welchen das sonst zweiwerthige Blei vierwerthig fungirt, kennt man:



Bleitriäthyl: $\text{Pb (C}_2\text{H}_5')_3$, ist im isolirten Zustande noch wenig bekannt. Es ist eine an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit, welche mit Jod und Brom explodirt. An der Luft oxydirt sie sich zu Bleitriäthylhydroxyd.

Man erhält das Bleitriäthyl bei der Einwirkung von Jodäthyl auf eine Legirung von Blei und Natrium.

Das Bleitriäthyl ist ein Radical, und vereinigt sich mit Chlor und Sauerstoff zu Verbindungen, welche dem Sättigungsverhältniss $\text{Pb R}_4'$ entsprechen:



A = einer beliebigen Sauerstoffsäure.

Bleiteträthyl: $\text{Pb (C}_2\text{H}_5')_4$, dem höchsten Sättigungsverhältniss des Bleies entsprechend, ist aus diesem Grunde auch kein Radical, d. h. es ist nicht fähig, weitere Elemente oder Radicale aufzunehmen. Es stellt eine farblose, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit dar, die bei 200°C . unter partieller Zersetzung siedet und beim Erhitzen an der Luft mit orange gelber, am Rande grünesäuerter Flamme verbrennt. Specifisches Gewicht 1,62.

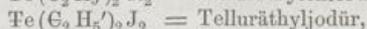
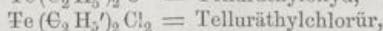
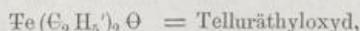
Salzsäure zerlegt das Bleiteträthyl in Dimethyl und Bleitriäthylchlorür:
 $\text{Pb (C}_2\text{H}_5')_4 + \text{HCl} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{Pb (C}_2\text{H}_5')_3 \text{Cl}$.

Man erhält das Bleiteträthyl am einfachsten durch Behandlung von trockenem Chlorblei mit Zinkäthyl und Destillation.

Telluräthyl.

Telluräthyl; Tellurdiäthyl: $\text{Te (C}_2\text{H}_5')_2$.

Rothe schwere Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Siedet noch unter 100°C . und ist leicht entzündlich. Es verbrennt mit weisser Flamme. Diese Verbindung verhält sich wie ein zweiatomiges Radical, und verbindet sich mit Sauerstoff, Chlor, Jod u. s. w. Tellur fungirt daher darin vierwerthig. Die Formeln dieser Verbindungen sind nachstehende:



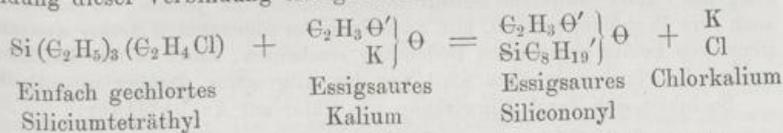
Das Telluräthyloxyd ist eine Salzbase und verbindet sich mit Säuren zu Salzen. Durch Auflösen des Telluräthyls in Salpetersäure erhält man das salpetersaure Telluräthyloxyd. Man erhält das Telluräthyl bei der Destillation von Tellurkalium mit äthylschwefelsaurem Kali, sonach ganz analog dem Aethylsulfür, von dem es aber im chemischen Verhalten sich ebensoweit entfernt, als das Tellur in dem seinigen sich den Metallen nähert.

Siliciumäthyl; Siliciumteträthyl: $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

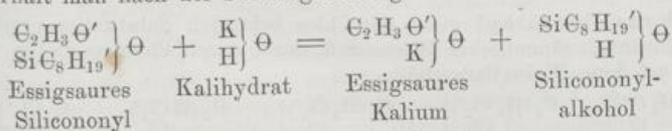
Farblose, sehr leichte, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, mit leuchtender Flamme unter Verbreitung eines weissen, aus Kieselsäure bestehenden Rauches verbrennend. Wird von concentrirter Kalilauge nicht angegriffen.

Verhält sich im Allgemeinen wie eine gesättigte Verbindung. Behandelt man es mit Chlor, so tritt kein Aethyl aus, sondern es entstehen gechlorte Substitutionsproducte, zunächst eine Verbindung, in welcher 1 Atom H durch 1 Atom Chlor ersetzt ist:

$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})$, eine bei 185° siedende Flüssigkeit. Behandelt man diese mit essigsäurem Kalium, so wird das Chlor als Chlorkalium eliminirt und es entsteht eine sehr merkwürdige siliciumhaltige Verbindung, ein zusammengesetzter Aether, in welchem 1 Atom Kohlenstoff des Radicals durch 1 Atom Silicium substituirt ist. Die Bildung dieser Verbindung erfolgt nach nachstehender Formelgleichung:



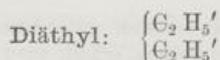
Behandelt man das essigsäure Silicononyl mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man nach der Formelgleichung



Silico-Nonylalkohol (Silico-Pelargylalkohol): $\text{C}_8\text{SiH}_{20}\Theta$, eine in Wasser unlösliche, bei etwa 190° C. siedende, campherartig riechende Flüssigkeit, welche als der Alkohol des einatomigen Radicals Nonyl oder Pelargyl betrachtet werden kann, in welchem letzterem 1 Atom Θ durch 1 Atom Si substituirt ist. Wenn die Interpretation richtig, der einzig bekannte Fall einer Substitution des Kohlenstoffs in organischen Verbindungen.

Siliciumteträthyl bildet sich bei der Einwirkung von Chlorsilicium auf Zinkäthyl in höherer Temperatur und in zugeschmolzenen Röhren.

Zu den Aethylverbindungen zählt man noch Diäthyl (sogenanntes freies Aethyl) und Aethylhydrür (Aethylwasserstoff). Letzteres aber ist identisch mit Dimethyl und daher bereits beschrieben.



Diäthyl.

So wenig wie das Dimethyl ist das Diäthyl ein Radical, sondern stellt ein gesättigtes Molekül dar, in welchem sämtliche Verwandtschaftseinheiten der beiden C-Atome durch Wasserstoff befriedigt sind.

Man erhält das Diäthyl durch Einwirkung des Sonnenlichts auf Jodäthyl, oder durch Einwirkung des Zinks auf Jodäthyl bei höherer Temperatur: $2 (\text{C}_2 \text{H}_5 \text{J}) + \text{Zn} = \text{ZnJ}_2 + 2 (\text{C}_2 \text{H}_5)$.

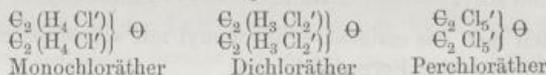
Farbloses coërcibles Gas, welches bei einem Drucke von $2\frac{1}{2}$ Atmosphären und $+ 3^0$ sich zu einer farblosen beweglichen, bei ungefähr $- 23^0$ siedenden Flüssigkeit verdichtet. Es besitzt einen schwachen ätherartigen Geruch, ist in Wasser beinahe unlöslich, dagegen in Weingeist leicht löslich. 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.

Gechlorte Derivate der Aethylverbindungen.

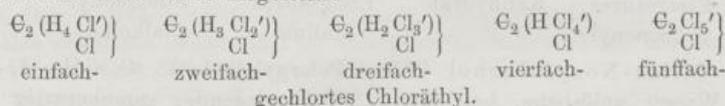
Gechlorte
Derivate der
Aethylver-
bindungen.

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 erscheinen, daher es für den Zweck unseres Lehrbuches genügen wird, nur das Allgemeine darüber mitzutheilen.

So bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf Aethyläther:

Einwirkung
des Chlors
auf Aether,auf Chlor-
äthyl.

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

*Aether
anaesthe-
ticus.*

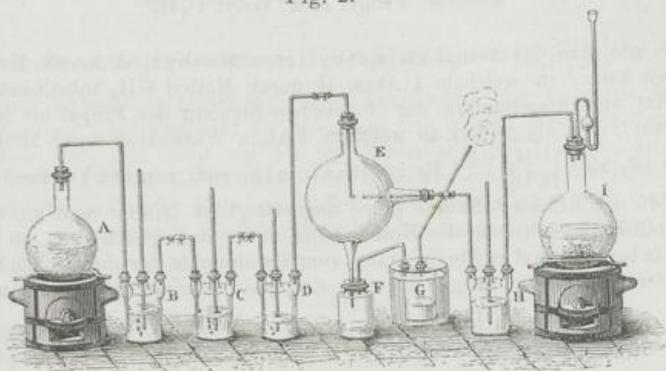
Das vierfach gechlorte Chloräthyl, das Tetrachloräthylchlorür, oder ein Gemenge dieses mit dem Trichloräthylchlorür, findet in neuerer Zeit zu örtlichen Anästhesirungen unter dem Namen *Aether anaestheticus* vielfache ärztliche Anwendung.

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 $+ 110^0$ und 130^0 C . Sein specif. Gewicht ist $= 1,6$.

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

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

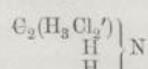
Fig. 2.



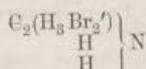
das Chloräthyl mit Chlorgas zusammen, das man aus dem Kolben *I* entwickelt und in *H* mit Wasser gewaschen hat. Die durch die Einwirkung beider Gase entstehenden Producte verdichten sich zum Theil zu einer Flüssigkeit, die in Tropfen in das Gefäß *F* rinnt, während die flüchtigeren Producte in der kalt gehaltenen Flasche *G* sich ansammeln, aus welcher das gebildete Chlorwasserstoffgas entweicht. Der Ballon *E* muss zu Anfang der Operation dem Sonnenlicht 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 spezifische Gewicht von 1,6 erreichen und sich Krystalle von Kohlensuperchlorür auszuschleiden beginnen. Man reinigt hierauf das Product durch Waschen mit Wasser, 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. (Genauere Beschreibung der Methode Suchenden ist zu empfehlen: Handwörterbuch der Chemie von Liebig und Poggendorff. 2te Aufl. Bd. I. S. 213 und Jassoy, Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXVII, Seite 79.)

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

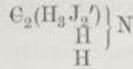
Aehnliche Substitutionsproducte durch Chlor, Brom und Jod entstehen aus den Aethylaminen, z. B.: auf Aethylamin.



Dichloräthylamin



Dibromäthylamin

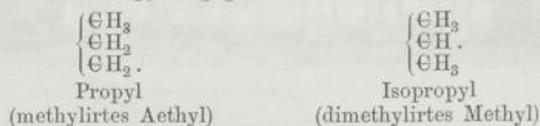


Dijodäthylamin

Propylverbindungen.

Radical: Propyl oder Trityl C_3H_7' .Propylver-
bindungen.

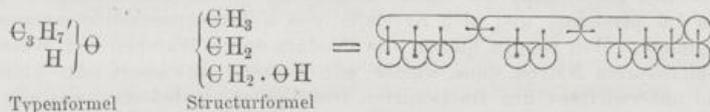
So wie man das Aethyl als methylirtes Methyl, d. h. als Methyl betrachten kann, in welchem 1 Atom H durch Methyl CH_3 substituirt ist, so erscheint vom Standpunkte der chemischen Structur das Propyl als methylirtes Aethyl, d. h. als Aethyl, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Methyl CH_3 ersetzt ist, also $\begin{pmatrix} CH_2 \cdot CH_3 \\ CH_2 \end{pmatrix}$. Es ist einatomig, weil von den Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffkerns eine ungesättigt ist. Nimmt man an, dass die Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs unter sich gleich sind, so ist eine Isomerie beim Methyl und beim Aethyl vom Standpunkte der chemischen Structur nicht denkbar. Beim Propyl dagegen sind zwei Isomere möglich, nämlich:

In der That sind zwei Radicale von der Formel C_3H_7' bekannt.

Von den Verbindungen des Propyls kennt man nur wenige: den Propylalkohol, C_3H_7O , die Propylschwefelsäure und das Propylamin.

Propylalkohol.

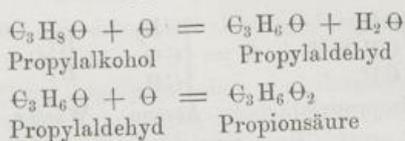
Syn. Tritylalkohol.

Propyl-
alkohol.

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

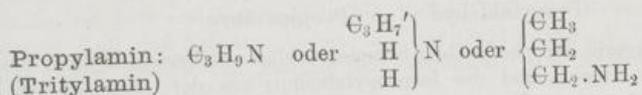
Vorkommen
und Dar-
stellung.

Der Propylalkohol ist in den Gährungsproducten der Weintrester enthalten und zwar in den daraus gewonnenen Fuselölen. Von den übrigen Substanzen wird er durch fractionirte Destillation getrennt. Bei der Behandlung mit oxydirenden Agentien geht er in Propylaldehyd und die ihm zugehörige Säure: in Propionsäure über:



Propylschwefelsäure: $\text{C}_3\text{H}_7' \cdot \text{H} \cdot \text{SO}_4$ oder $\left. \begin{matrix} \text{SO}_2'' \\ \text{C}_3\text{H}_7' \cdot \text{H} \end{matrix} \right\} \Theta_2$

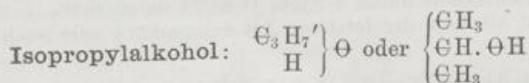
Diese Aethersäure bildet sich beim Vermischen des Propylalkohols mit Propylschwefelsäure. Man verdünnt die Mischung mit Wasser, neutralisirt mit kohlen-säurem Kali und zieht aus der im Wasserbade zur Trockne gebrachten Masse durch Alkohol das propylschwefelsaure Kali aus, welches in feinen, in Wasser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



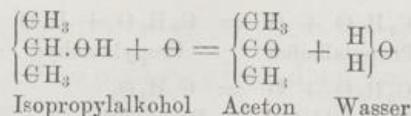
Diese Base ist mit dem Trimethylamin isomer und es scheint dieses Propylamin häufig für ersteres gehalten zu sein. Wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von starkem, an Ammoniak erinnerndem Geruch, in Wasser unter starker Wärmeentwicklung in grosser Menge löslich. Siedet bei $49,7^\circ\text{C}$. und verbrennt an der Luft erhitzt mit leuchtender Flamme.

Bildet mit Säuren wohlcharakterisirte Salze, die krystallisirbar, aber sehr zerfliesslich sind. Das salzsaure Propylaminplatinchlorid: $2(\text{C}_3\text{H}_9\text{N}, \text{HCl})\text{PtCl}_4$, bildet dunkelgoldgelbe, glänzende, in Alkohol und heissem Wasser lösliche Blättchen. Mit Jodäthyl vereinigt sich das Propylamin zu Propyltriäthylumjodür: $\text{C}_3\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NJ}$.

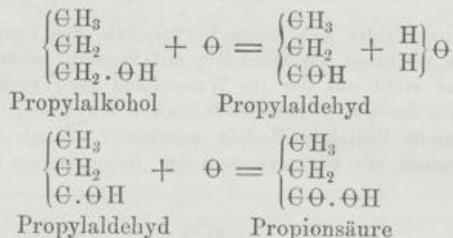
Man erhält das Propylamin durch Behandlung des Aethylcyanürs (Propionitrils) mit Wasserstoff in *statu nascendi*: $\text{C}_3\text{H}_5\text{N} + 4\text{H} = \text{C}_3\text{H}_9\text{N}$.



Farblose, bei $+84^\circ\text{C}$. siedende Flüssigkeit von 0,971 specif. Gew. Isopropyl-alkohol. Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, wird bei -20°C . noch nicht fest, ist optisch inactiv und wird aus der wässerigen Lösung durch kohlen-saures Kali abgeschieden. Er liefert zusammengesetzte Aetherarten, Haloidäther, Aethersäuren, unterscheidet sich aber vom isomeren Propylalkohol und überhaupt allen wahren einatomigen Alkoholen dadurch, dass er bei der Behandlung mit oxydirenden Agentien keine eigenthümliche Säure und auch kein eigenthümliches Aldehyd, sondern Aceton liefert. Letzteres entsteht daraus durch Austritt von 2 H, also ähnlich wie die Aldehyde, ist aber ein in sich gesättigtes Molekül und nimmt keinen weiteren Sauerstoff auf. Den Uebergang des Isopropylalkohols durch Oxydation in Aceton erläutere beistehende Gleichung:



Jenen des eigentlichen Propylalkohols in Propylaldehyd und Propionsäure die nachstehenden Gleichungen:



Die Differenz des Propyl- und Isopropylalkohols ist in der verschiedenen chemischen Structur begründet.

Die Theorie der chemischen Structur erklärt die Verschiedenheit des Verhaltens des Propyl- und des Isopropylalkohols aus der verschiedenen Lagerung der Atome.

Indem sie annimmt, dass bei den wahren (primären) Alkoholen sich die Hydroxylgruppe ΘH stets an die freie Verwandtschaftseinheit eines am Ende der Kette liegenden Kohlenstoffatoms anlagert und an diesem Atome auch alle weiteren Veränderungen vor sich gehen, die bei dem Uebergange in die Säure in der Substitution von 2 At. Wasserstoff durch 1 At. Sauerstoff

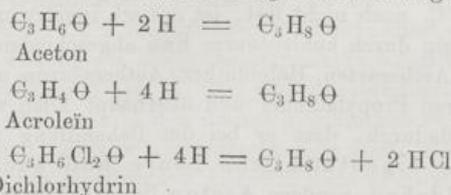
bestehen, leuchtet es ein, dass Alkohole von der Constitution: $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}\text{H}_3 \\ \text{C}\text{H}.\text{O}\text{H} \\ \text{C}\text{H}_3 \end{array} \right.$ bei

welchen das Hydroxyl mit einem in der Mitte der Kette liegenden Kohlenstoffatome verbunden ist, nach obigem Modus nicht in Säuren übergehen können, indem an einem solchen Kohlenstoffatom, welches nur zwei nicht durch die benachbarten Kohlenstoffatome gebundene Verwandtschaftseinheiten enthält, von dem Hydroxyl abgesehen, eine Vertretung von 2 At. (hier nicht vorhandenen) Wasserstoffs durch 1 Atom Θ nicht möglich ist.

Die Theorie nennt Alkohole der letzteren Art secundäre oder auch wohl Pseudoalkohole.

Bildungsweisen.

Der Isopropylalkohol wird auf mehrfache Weise erhalten. So durch Behandlung von Aceton, Acrolein, Dichlorhydrin mit Natriumamalgam (Wasserstoff *in statu nascendi*), nach folgenden Formelgleichungen:



Ferner beim Kochen einer schwach sauren Auflösung von salpetrigsaurem Propylamin, welches dabei in Stickstoff, Wasser und Isopropylalkohol zerfällt: $(\text{C}_3\text{H}_9\text{N}, \text{H}\text{N}\text{O}_2 = \text{C}_3\text{H}_8\text{O} + 2\text{N} + \text{H}_2\text{O})$, durch Reduction des Propylenalkohols und Glycerins, endlich scheint bei der Be-

handlung von Glycoljodhydrin (Aethylenoxyjodür) mit Zinkmethyl Isopropylalkohol sich zu bilden.

Von Derivaten des Isopropylalkohols sind dargestellt:

Isopropylschwefelsäure: $C_3H_7 \cdot HSO_4$, durch Einwirkung von Propylen: C_3H_6 , auf concentrirte Schwefelsäure; zerfällt beim Kochen mit Wasser schon in Isopropylalkohol und Schwefelsäure.

Derivate des Isopropylalkohols.

Isopropylchlorür: C_3H_7/Cl , leichte, bewegliche Flüssigkeit von 0,874 specif. Gew. und + 36 bis + 38° Siedpunkt.

Isopropylbromür: C_3H_7/Br , dem Bromoform ähnlich riechende Flüssigkeit von 1,32 specif. Gew. und + 60 bis + 63° C. Siedpunkt.

Isopropyljodür: C_3H_7/J , farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, von 1,73 specif. Gewicht bei 0° und + 89° C. Siedpunkt. Dieser Haloidäther bildet sich bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Isopropylalkohol, auf Glycerin und auf Propylen. Durch Behandlung mit oxalsaurem Silber verwandelt er sich in Oxalsäure-Isopropyläther, der beim Kochen mit Kali oxalsaures Kali und Isopropylalkohol liefert. Bei der Behandlung mit chloresurem Kali und Salzsäure liefert er Trichlorhydrin, $C_3H_5Cl_3$. Bei der Einwirkung endlich von Natrium bei Gegenwart von Aether giebt er neben Propylen und Propylhydrür

Di-Isopropyl, $\left. \begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix} \right\}$, als farblose, bewegliche Flüssigkeit von 0,679 specif. Gewicht und + 58° C. Siedpunkt.

Di-Isopropyl.

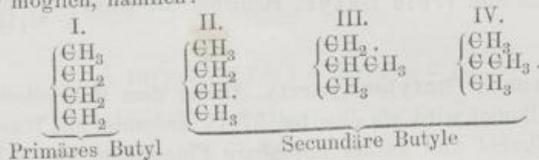
Butylverbindungen.

Radical Butyl (Tetryl): C_4H_9 .

Das Radical Butyl kann als methylirtes Propyl betrachtet werden, d. h. Butyl,

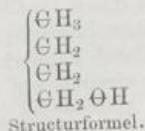
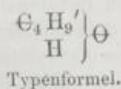
als Propyl C_3H_7 , in welchem 1 At. H durch Methyl ersetzt ist: $\left. \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} \right\}$

Es ist einatomig, weil von den 10 Verwandtschaftseinheiten, der vier Kohlenstoffatome eine und zwar eine am Ende der Kette liegende Verwandtschaftseinheit ungesättigt erscheint. Isomere Radicale sind aber hier nicht weniger wie vier möglich, nämlich:



Butylalkohol.

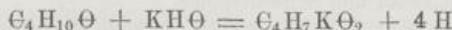
Syn. Tetrylalkohol.



Der Butylalkohol ist eine farblose, bewegliche, fuselartig und zugleich aber weinartig riechende Flüssigkeit; er ist leichter wie Wasser

178 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

(specifisches Gewicht = 0,8032), darin löslich, scheidet sich aber auf Zusatz von Salzen aus der wässrigen Lösung als leichtere ölige Schicht ab. Er siedet bei 109° 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.

Vorkommen
und Dar-
stellung.

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

Die Gewinnung des Butylalkohols aus diesem Material beruht auf einer fractionirten Destillation, die nach vorhergegangenen wiederholten Rectificationen, Kochen mit Kali und Entwässern durch Aetzkalk ausgeführt wird.

Derivate
des Butyl-
alkohols.

Die Derivate des Butylalkohols, welche in ziemlicher Zahl dargestellt sind, sind vorläufig ohne alles praktische Interesse und gehen in ihren Eigenschaften den entsprechenden Verbindungen der Aethyl-, Propyl- und Amylreihe vollständig parallel.

Butylchlorür, Butylbromür und Butyljodür sind ätherartige flüchtige Flüssigkeiten, das Butylamin eine stark ammoniakalisch, zugleich aber aromatisch riechende Flüssigkeit, zwischen 60° und 70° C. siedend, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Findet sich unter den Destillationsproducten der Knochen und wurde früher unter dem Namen Petinin beschrieben. Die Bildungsweisen des Butylamins sind denen der anderen Aminbasen analog. Butylhydrür ist ein Bestandtheil des amerikanischen Erdöls.

Butyl-
alkohol.

Auch mehrere zusammengesetzte Aether, Butylmercaptan, so wie das sogenannte freie Butyl, richtiger Di-Butyl $\left. \begin{matrix} C_4H_9 \\ C_4H_9 \end{matrix} \right\}$ sind dargestellt.

Isobutyl-
alkohol.

Isobutylalkohol (Butylenhydrat). Dieser dem Butylalkohol isomere secundäre Alkohol wird als eine bei 97° C. siedende, mit Wasser wenig, leicht mit Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit von 0,85 specifischem Gewicht (bei 0° C.) beschrieben.

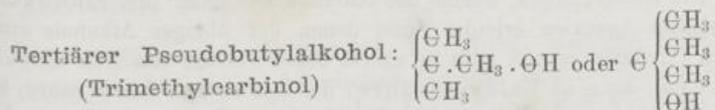
Gewinnung
und
Structur.

Man erhält ihn auf mehrfache Weise: durch Behandlung des Isobutyljodürs (welches durch Destillation von Erythrit mit Jodwasserstoff erhalten wird) mit feuchtem Silberoxyd, durch Reduction von Butylenalkohol mittelst Jodwasserstoff, durch Einwirkung von Aethylenjodhydrin auf Zinkäthyl, endlich bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf gechlorten Aethyläther. Die Constitution dieses Alkohols ist noch zweifelhaft, vielleicht käme ihm die Structurformel:

$\begin{pmatrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2OH \\ CH_3 \end{pmatrix}$ zu, welcher das unter II. dargestellte Radical entspricht.

Ebenso zweifelhaft ist die Structur eines secundären Butylalkohols, welcher als primärer Pseudobutylalkohol, oder Pseudopropylcarbinol bezeichnet wird. Möglicher Weise kommt ihm die Formel: $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \\ \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ zu. Er

enthielte dann das unter III. dargestellte Radical. Dieser Alkohol siedet bei 107° bis 109° C., wie der normale Butylalkohol, liefert aber bei der Oxydation Isobuttersäurealdehyd und Isobuttersäure. Entsteht aus Butylenchlorhydrin.



Farblose dickliche Flüssigkeit von campherartigem Geruch, in niedriger Temperatur krystallinisch erstarrend, mit Wasser nicht mischbar, bei etwa 80° C. siedend. Liefert mit Jodwasserstoff Trimethylcarbinoljodür, $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$, welches beim Erwärmen in Jodwasserstoff und Pseudobutylen: C_4H_8 , zerfällt. Auch zusammengesetzte Aetherarten dieses secundären Alkohols sind dargestellt. Bei der Oxydation liefert er zwei Säuren: Essigsäure und Propionsäure.

Trimethylcarbinol bildet sich bei der Einwirkung von überschüssigem Zinkmethyl auf Acetylchlorid, wobei sich nach einiger Zeit eine dickflüssige Masse bildet, eine Verbindung von 1 Mol. Acetylchlorür und 2 Mol. Zinkmethyl, welche bei der Behandlung mit Wasser unter Entwicklung von Grubengas und Abscheidung von Zinkoxydhydrat, Trimethylcarbinol liefert.

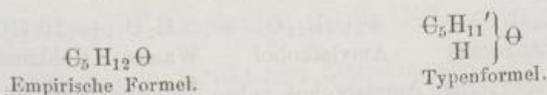
Unsere Kenntnisse über die verschiedenen Butylalkohole sind noch sehr lückenhaft, ja selbst über den wahren, normalen Butylalkohol herrscht noch Unsicherheit. So soll der für normal gehaltene Gährungsbutylalkohol Pseudopropylcarbinol sein und der eigentlich normale nur auf synthetischem Wege durch doppelte Umsetzung des einfach gechlorten Diäthyls (freien Aethyls) darstellbar sein.

Amylverbindungen.

Radical: Amyl: $\text{C}_5\text{H}_{11}'$.

Amylalkohol.

Syn. Amyloxydhydrat. Kartoffelfuselöl.



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

180 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

ein specifisches Gewicht von 0,818, siedet bei 132° C., ist entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Auf Papier erzeugt der Amylalkohol verschwindende durchscheinende, den Fettflecken 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 Gegen- gift wird Ammoniak empfohlen.

Giftige Wirkungen desselben.

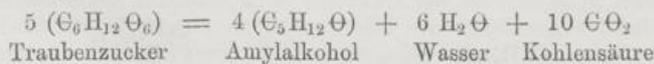
Die Zersetzungen, welche der Amylalkohol unter den Einwirkungen chemischer Agentien erleidet, sind denen der übrigen Alkohole analog. Durch Oxydationsmittel geht er zuerst unter Verlust von 2 H in Valeraldehyd, dann in Valeriansäure, die ihm entsprechende Säure, über. Dieselbe Umsetzung erleidet er durch activen Sauerstoff (Ozon), durch Sauerstoff bei Gegenwart von Platinschwarz, sowie beim Erhitzen mit Kalihydrat. Der Amylalkohol lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab.

Vorkommen und Bildung.

Der Amylalkohol ist der vorwiegende Bestandtheil des sogenannten Fuselöls, welches bei dem Rectificiren des Kartoffelbranntweins 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 im Großen gewonnen wird, immer auch etwas davon und erhält dadurch einen fuseligen Geruch, der namentlich dann besonders deutlich wird, 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 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:



Man erhält ferner Amylalkohol neben Valeriansäure bei der Destillation von Valeraldehyd mit Aetzkalk:



Darstellung

Die Reindarstellung des Amylalkohols besteht darin, dass man das rohe künftliche 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.

Das Radical Amyl enthaltende Derivate des Amylalkohols:

Amyläther. Amyloxyd: $C_{10}H_{22}O$ oder $\left. \begin{matrix} C_5H_{11}' \\ C_5H_{11}' \end{matrix} \right\} O$

Der Amyläther ist eine farblose, bei 176° C. siedende Flüssigkeit Amyläther. 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.

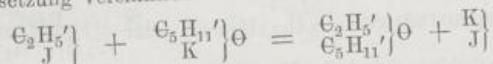
Lässt man Jodmethyl auf Kaliumamylat einwirken, so erhält man den gemischten

Amyl-Methyläther $\left. \begin{matrix} C_6H_{13}' \\ C_5H_{11}' \end{matrix} \right\} O$

und durch Einwirkung von Jodäthyl auf Kaliumamylat den

Amyl-Aethyläther $\left. \begin{matrix} C_7H_{15}' \\ C_5H_{11}' \end{matrix} \right\} O$

Diese Zersetzung versinnlicht nachstehende Formelgleichung:



Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Amyls.

Salpetersäure-Amyläther: $(C_5H_{11})N\Theta_3$ oder $\left. \begin{matrix} N\Theta_2' \\ C_5H_{11}' \end{matrix} \right\} O$

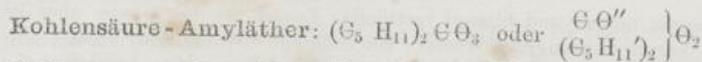
Oeliges farbloses Liquidum, nach Wanzen riechend, süß und brennend schmeckend. Siedet bei 148° C. und hat ein spezifisches Gewicht von 0,994. Ist brennbar. Salpetersäure-Amyläther.

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

Salpetrigsäure-Amyläther: $(C_5H_{11})N\Theta_2$ oder $\left. \begin{matrix} N\Theta' \\ C_5H_{11}' \end{matrix} \right\} O$

Gelbliches, bei 96° C. siedendes Liquidum von 0,877 specif. Gewicht. 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.

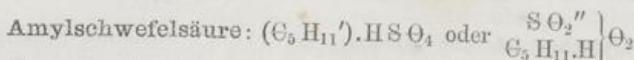


Kohlen-
säure-
Amyläther.

Farblose, angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit von 0,9144 specif. Gewicht 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 in Kohlensäure-Amyläther umsetzt.

Auch Borsäure- und Kieselsäure-Amyläther sind dargestellt.



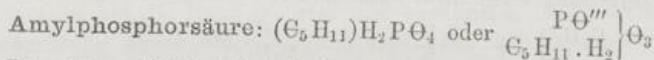
Amyl-
schwefel-
säure.

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

Darstellung.

Die Amylschwefelsäure bildet sich beim Vermischen von Amylalkohol mit Schwefelsäure, wobei Bräunung eintritt. Man neutralisirt mit kohlensaurem 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 trockenen Destillation Amylen: $C_5 H_{10}$ (s. d.), nebst Amyloxyd und anderen Producten.



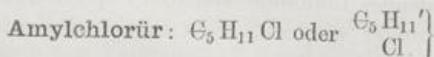
Amylphos-
phorsäure.

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 kohlensaurem Kali, Verdunsten bis nahe zur Trockne und wiederholte Behandlung des Rückstandes mit Alkohol, der das amylyphosphorsaure Kali löst, kohlensaures und phosphorsaures Kali aber ungelöst lässt.

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

Auch eine amylyphosphorige und diamylphosphorige Säure sind dargestellt.

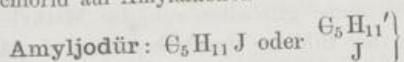
Haloïdäther des Amyls.



Amyl-
chlorür.

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.



Farblose, aber am Lichte sich färbende, schwach ätherisch riechende Amyljodür. 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.

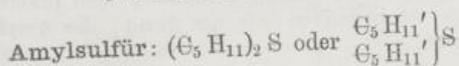
Eine durch Behandlung von Amylen mit Jodwasserstoff gewonnene Verbindung scheint dem Jodamyl nur isomer zu sein.

Amylbromür: $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$. Ist sehr ähnlich dem Jodür und wird auf Amylbromür. analoge Weise wie dieses, oder auch durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Amylalkohol dargestellt.

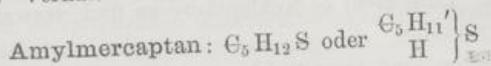
Die zusammengesetzten Aether des Amyls mit organischen Säuren, auf die wir bei den betreffenden Säuren näher eingehen, sind zum Theil durch äusserst lieblichen fruchteähnlichen Geruch charakterisirt, und werden deshalb in der Parfümerie angewandt. Sie werden durch Destillation der Säuren oder ihrer Salze, 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.

Die Aether des Amyls mit organischen Säuren sind zum Theil sehr wohlriechend und in der Parfümerie angewandt.

Sulfoderivate des Amyls.



Das Amylsulfür wird durch Destillation von Amylchlorür mit einer Amylsulfür. 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 Schwefelamyl, $(\text{C}_5\text{H}_{11}')_2\text{S}_2$, ist dargestellt. Man erhält es durch Destillation concentrirter Lösungen von zweifach Schwefelkalium und amylschwefelsaurem Kali. Verhält sich dem einfach Schwefelamyl sehr ähnlich.



Farblose ölige, unangenehm zwiebelartig riechende Flüssigkeit von Amylmercaptan. 0,855 specifischem Gewicht und 120° C. Siedepunkt. Mit Metallsalzen, namentlich Quecksilberoxyd, setzt es sich nach Analogie aller übrigen Mercaptane in Mercaptide um.

Quecksilberamylmercaptid bildet sich durch directe Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Amylmercaptan und stellt kleine perlmutterglänzende Blättchen dar. Das Amylmercaptan bildet sich bei der Einwirkung von amylschwefelsaurem Kali auf Kaliumsulfhydrat, auch durch Zersetzung einer weingeistigen Lösung der letzteren Verbindung durch Amylchlorür wird es erhalten.

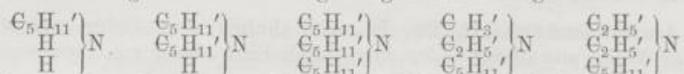
Amylsulfonsäure. Amyldithionsäure: $C_5H_{11}SO_3H$

Von der Constitution dieser Säure gilt alles von der Methyl- und Aethylsulfonsäure Gesagte. Auch ihre Bildung durch Oxydation des Amylmercaptans ist der der oben genannten Sulfonsäuren völlig analog. Die Säure ist krystallisirbar und sehr beständig, ihre Salze krystallisiren ebenfalls und sind leicht löslich.

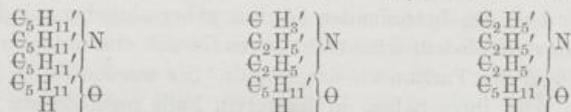
Ammoniakbasen des Amyls.

Die bisher dargestellten hierher gehörigen Verbindungen sind:

Bisher
dargestellte
Ammoniak-
basen des
Amyls.

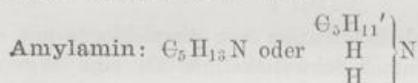


Amylamin Diamylamin Triamylamin Methyläthyl-
amylamin Diäthylamyl-
amin



Tetramylum-
oxyhydrat Methyldiäthylamylum-
oxyhydrat Triäthylamylum-
oxyhydrat

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 vorläufig 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 chlorwasserstoffsaurer Amylamin bildet weisse fettig anzufühlende Schuppen, löslich in Wasser und in Alkohol. Das Amylamin-Platinchlorid: $2(C_5H_{13}N, HCl)PtCl_4$, stellt in warmem Wasser lösliche goldgelbe Blätter dar.

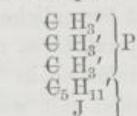
Bildungs-
weisen des
Amylamins.

Das Amylamin entsteht bei der Zersetzung des Cyansäure-Amyläthers mit Kali, bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Jodamyl, bei der Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* auf Cyanbutyl (Valeronitril): $C_5H_9N + 4H = C_5H_{13}N$, beim Erhitzen von amylschwefelsaurem Kalk mit weingeistigem Ammoniak, ferner bei der trockenen Destillation der Knochen, des in Kali aufgelösten Horns, des Leucins^s und ist, wie es scheint, auch im Guano enthalten.

Verbindungen des Amyls mit Phosphor und Metallen.

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:



Phosphamyltrimethylamyljodür



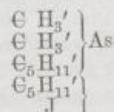
Phosphamyltrimethylamyljodür

Von den Verbindungen mit Metallen:

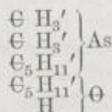
- Triamylstibin Sb (C₅H₁₁')₃
 - Triamylstibinbromür Sb (C₅H₁₁')₃, Br₂
 - Triamylstibinchlorür Sb (C₅H₁₁')₃, Cl₂
 - Triamylstibinjodür Sb (C₅H₁₁')₃, J₂
 - Triamylstibinoxid Sb (C₅H₁₁')₃, O
 - Triamylstibinsulfür Sb (C₅H₁₁')₃, S
 - Antimondiamyl Sb (C₅H₁₁')₃
 - Antimondiamylchlorür Sb (C₅H₁₁')₂, Cl
 - Hydrargyramyl Hg (C₅H₁₁')₂
 - Hydrargyramylchlorür Hg (C₅H₁₁') Cl
- etc. etc.

Metallverbindungen des Amyls.

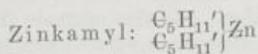
Ferner:



Arsendimethyldiamylamyljodür

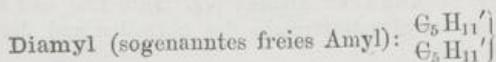


Arsendimethyldiamylamyloxyhydrat



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

Zu den Amylverbindungen zählen ferner:



Farblose klare Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruch und brennendem Geschmack, welche bei 155° C. siedet und bei — 30° C. sich verdickt. In Wasser löst es sich nicht, wohl aber in Alkohol und Aether. Sein spezifisches Gewicht ist 0,770.

Man erhält das Diamyl durch Erhitzen von Jodamyl mit Zinkamalgam, ferner bei der Zersetzung des capronsäuren Kalis durch den galvanischen Strom.

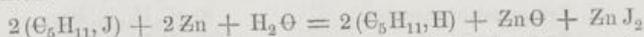
Auch gemischte Amyle: Aethyl-Amyl: $\left. \begin{matrix} C_2H_5' \\ C_5H_{11}' \end{matrix} \right\}$ und Butyl-
 a myl: $\left. \begin{matrix} C_4H_9' \\ C_5H_{11}' \end{matrix} \right\}$ sind dargestellt.

Amylwasserstoff. Amylhydrür: C_5H_{12} oder $\left. \begin{matrix} C_5H_{11}' \\ H \end{matrix} \right\}$

Amylwas-
 serstoff.

Der Amylwasserstoff stellt eine farblose, leicht bewegliche, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit von 0,628 specif. Gew. 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. Löst Fette auf und wird weder von Brom noch von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure angegriffen.

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



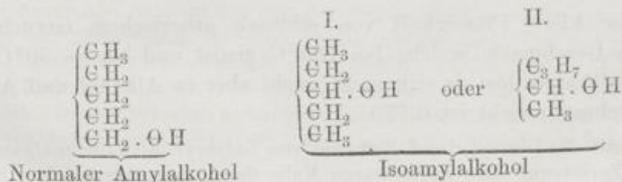
Auch bei der Zersetzung des Jodamyls durch Zink allein, sowie bei der Behandlung von Amylalkohol mit Chlorzink tritt er als secundäres Zersetzungsproduct auf.

Er ist nachgewiesen als Bestandtheil des leichten Steinkohlentheeröls, der Boghead - Naphta (Destillationsproducte der Bogheadkohle) und des amerikanischen Erdöls (Petroleum).

Isoamyl-
 alkohol.

Isoamylalkohol. Pseudoamylalkohol: $C_5H_{12}O$. Die Theorie lässt für das Amyl, C_5H_{11} , zahlreiche Isomerien vorherrschen. Es ist aber nur ein Pseudo- oder Isoamylalkohol genauer studirt. Diesen, auch als Amylenhydrat bezeichnet, erhält man durch Behandlung von Amylen: C_5H_{10} , mit Jodwasserstoff, wobei sich Isoamyljodid, $C_5H_{11}J$, als eine bei 130° C. siedende Flüssigkeit bildet. Mit Silberoxyd und Wasser behandelt, geht dieses unter Abscheidung von Jodsilber in Isoamylalkohol über. Durch Behandlung des Amylens mit Schwefelsäure und nachherige Destillation scheint derselbe Alkohol erhalten zu werden.

Der Isoamylalkohol ist in Wasser viel löslicher, wie der normale Amylalkohol, siedet schon bei 103° C., besitzt einen wesentlich verschiedenen Geruch und zeigt grosse Neigung, bei verschiedenen Reactionen Amylen: C_5H_{10} , oder Polymere desselben: Di- und Triamylen, abzuscheiden. Bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure giebt er weder Valeraldehyd noch Valeriansäure, sondern viel Essigsäure und Aceton. Diesem Verhalten nach ist er ein sogenannter secundärer Alkohol (vgl. Seite 176) und es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Structurformeln des normalen und des Isoamylalkohols nachstehende sind:



Nach ersterer Formel wäre der Isoamylalkohol als Diäthylcarbinol, nach II. als Methylpropylcarbinol zu bezeichnen.

Von Derivaten des Isoamylalkohols sind die Haloidäther und einige zusammengesetzte Aether, die aber alle sehr unbeständig sind, ferner Isoamylamin dargestellt. Letzteres unterscheidet sich von dem normalen Amylamin durch niedrigeren Siedpunkt: 78,5° C. und verschiedenes specifisches Gewicht: 0,755 bei 0°. Liefert krystallisirbare Salze.

Ein zweiter Pseudoamylalkohol, als tertiäres Aethyl-dimethylcarbinol bezeichnet, soll durch Einwirkung von Propionylchlorür auf Zinkmethyl entstehen und eine schon bei 100° C. siedende Flüssigkeit darstellen. Er ist noch so gut wie nicht gekannt. Endlich bleibt zu erwähnen, dass aus den käuflichen Gährungsfuselölen zuweilen ein optisch-unwirksamer Amylalkohol gewonnen wird.

Caproylverbindungen.

Radical Hexyl. Caproyl: C_6H_{13}' .

Caproylalkohol.

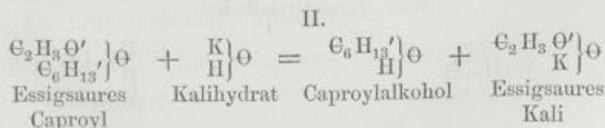
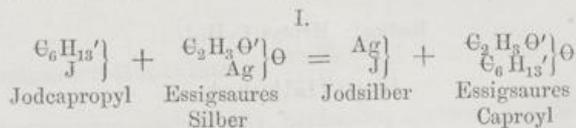
Syn. Capronalkohol. Hexylalkohol. Caproyloxydhydrat.

$C_6H_{14}O$
Empirische Formel

$C_6H_{13}'\left\{ \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\} O$
Typenformel

Oelige, das Licht stark brechende Flüssigkeit, von aromatischem Geruch und einem specifischen Gewichte von 0,833. Er ist unlöslich in Wasser und siedet zwischen 148 bis 151° C. Kali verwandelt ihn in höherer Temperatur in capronsaures Kali.

Dieser Alkohol soll in jenem Theil des rohen, durch Gährung der Weinstern entstehenden Fuselöls enthalten sein, welcher zurückbleibt, nachdem der Amylalkohol überdestillirt ist. Man erhält ihn aber auch, indem man Jodcaproyl mit essigsaurem Silber behandelt, wobei Essigsäure-Caproyläther und Jodsilber entstehen, sodann Zerlegung des Essigsäure-Caproyläthers durch Kalihydrat, welches sich damit in Caproylalkohol und essigsaures Kali umsetzt:



Caproylalkohol, identisch mit dem Gährungscaproylalkohol, bildet sich auch durch Reduction des Capronaldehyds mit Natriumamalgam: $C_6H_{12}O + 2H = C_6H_{14}O$.

188 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

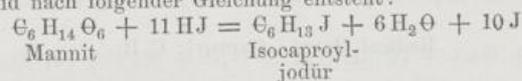
Auch durch Behandlung von Hexylenbromür mit Silberoxyd und Wasser erhält man, wie es scheint, Caproylalkohol.

Derivate.

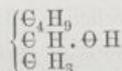
Die verschiedenen Derivate des Caproylalkohols sind noch nicht sehr genau studirt. Wir zählen die bisher dargestellten nur auf: Caproyl-Aethyläther (gemischter Aether), Essigsäure - Caproyläther, Caproylchlorür, Caproyljodür und Caproylbromür, Caproylschwefelsäure, Caproylsulfür, Caproylmercaptan, Caproylsulfonsäure, Caproylamin, Dicaproylamin, Tricaproylamin und Tricaproyläthylumjodür, endlich Dicaproyl, Butylcaproyl und Methylecaproyl. Sie sind alle noch ziemlich unvollkommen studirt.

Isocaproylalkohol.

Isocaproylalkohol. β -Hexylalkohol. Dieser dem Gährungscaproylalkohol nur isomere, wahrscheinlich secundäre Alkohol wird erhalten durch folgende Reactionen. Man behandelt Mannit mit Jodwasserstoff, wobei Isocaproyljodid nach folgender Gleichung entsteht:



Das Isocaproyljodür, eine ölige bei 167° C. siedende Flüssigkeit, geht bei der Behandlung mit Silberoxyd und Wasser in Isocaproylalkohol über. Bei 137° siedende ölige Flüssigkeit von 0,82 specif. Gewicht, welche leicht Hexylen: C_6H_{12} ausscheidet. Bei der Behandlung mit oxydirenden Agentien liefert er β -Hexylaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, einen acetonähnlichen Körper und bei fortgesetzter Behandlung des letzteren mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure Essigsäure und Buttersäure. Diess macht es wahrscheinlich, dass die Constitutionsformel dieses Alkohols:



st. Zwei tertiäre Isocaproylalkohole, als Dimethylpropylcarbinol und Diäthylmethylcarbinol bezeichnet, sollen sich, ersterer bei Einwirkung von Butylchlorür auf Zinkmethyl, letzterer bei Einwirkung von Acetylchlorür auf Zinkäthyl bilden. Sie sind noch nicht näher studirt.

Heptylverbindungen.

Radical: Heptyl $\text{C}_7\text{H}_{15}'$.

Heptylalkohol.

Syn. Oenanthylalkohol.

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$
Empirische Formel.

$\text{C}_7\text{H}_{15}' \left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{O} \end{array} \right\} \text{O}$
Typenformel.

Heptylalkohol.

Farblose, ölige, unangenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, leichter wie Wasser, siedet bei 163° bis 165° C. Giebt beim Schmelzen mit Kali und bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure

Oenanthylsäure und Oenanthaldehyd (Oenanthol), bei der Destillation mit Chlorzink Heptylen (Oenanthylen) C_7H_{14} .

Der Heptylalkohol wurde als Bestandtheil des Weintrestern-Fuselöls neben Caproylalkohol und anderen Alkoholen nachgewiesen; man erhält ihn ausserdem bei der Behandlung von Oenanthaldehyd (Oenanthol) mit Wasserstoff in *statu nascendi*; aus dem Heptylwasserstoff, einem im leichten Steinkohlentheer und im amerikanischen Erdöl vorkommenden Kohlenwasserstoff, durch jene Reactionen, durch welche wir von den Hydrüren zu zusammengesetzten Aethern und Alkoholen aufsteigen (vergl. unter Caproylalkohol Seite 187 u. s. w.), endlich bei der Behandlung von Aethyl-Amyl: $C_2H_5 \cdot C_5H_{11}$, mit Chlor, wobei sich Heptylchlorür, $C_7H_{15}Cl$, bildet. Dieses mit Essigsäure und essigsaurem Kalium in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, liefert unter Abscheidung von Chlorkalium Heptylen, C_7H_{14} und essigsaures Heptyl. Essigsaures Heptyl endlich und Kalihydrat giebt essigsaures Kali- und Heptylalkohol.

Heptylhydrür: C_7H_{16} oder $\left. \begin{array}{l} C_7H_{15}' \\ H \end{array} \right\}$

Dünne, bewegliche, aromatisch riechende, mit leuchtender Flamme brennende Flüssigkeit von 0,71 specifischem Gewicht und bei 94° bis 98° C. siedend. In allen Beziehungen dem Hexylhydrür analog. Heptylhydrür.

Dieser Kohlenwasserstoff ist ein Bestandtheil des leichten Steinkohlentheeröls, der Oele der Boghead-Kohle und des amerikanischen Erdöls und findet sich namentlich in letzterem in erheblicher Menge. Auch bei der Behandlung von Amylalkohol mit Chlorzink wird er gebildet.

Bei der Behandlung mit Chlor oder mit Jod geht er in

Heptylchlorür $\left. \begin{array}{l} C_7H_{15}' \\ Cl \end{array} \right\}$ und Heptyljodür $\left. \begin{array}{l} C_7H_{15}' \\ J \end{array} \right\}$

über. Das Heptylchlorür ist eine farblose, angenehm ätherisch riechende, bei 150° C. siedende Flüssigkeit, welche angezündet mit grünesäumter Flamme brennt. Specifisches Gewicht: 0,89. Heptylchlorür und Heptyljodür.

Das Heptyljodür, durch Behandlung von Heptylalkohol mit Jod und Phosphor dargestellt, ist eine gegen 190° C. siedende, farblose, an der Luft sich bald bräunende, aromatisch riechende Flüssigkeit.

Durch die Einwirkung von essigsaurem Kali auf Heptylchlorür bildet sich:

Essigsäure-Heptyläther: $\left. \begin{array}{l} C_2H_3O' \\ C_7H_{15}' \end{array} \right\} O$

als eine angenehm nach Birnen riechende, farblose auf Wasser schwimmende, bei 179° C. siedende Flüssigkeit. Essigsäure-Heptyläther.

Auch Heptylschwefelsäure und Heptylamin sind dargestellt, aber wenig studirt.

Caprylverbindungen.

Radical: Capryl oder Octyl: C_8H_{17}' .

Caprylalkohol.

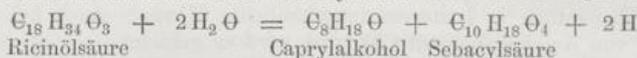
Syn. Capryloxydhydrat. Octylalkohol.

$$C_8H_{18}\Theta$$
 Empirische Formel.

$$\left. \begin{array}{c} C_8H_{17}' \\ H \end{array} \right\} \Theta$$
 Typenformel.
Capryl-
alkohol.

Oelige, klare Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Holzgeist und Aether, bei $178^\circ C$. siedend und mit heller leuchtender Flamme brennend. Ihr spezifisches 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 giebt mit Kalium und Natrium Caprylate.

Der Caprylalkohol entsteht durch Destillation der Ricinölsäure mit Kalihydrat. Es wird dabei ausserdem Sebacylsäure und Wasserstoffgas erzeugt:



Von den Derivaten dieses Alkohols sind folgende dargestellt:

Derivate
der Capryl-
alkohole.

Die gemischten Aether: Capryl-Methyläther, Capryläthyläther und Caprylamyläther, die zusammengesetzten Aether und Aethersäuren: Caprylschwefelsäure, Salpetersäure- und Essigsäure-Capryläther, Caprylchlorür, Caprylbromür und Capryljodür, das Caprylhydrür, ein Bestandtheil des leichten Steinkohlentheeröls, der Bogheadnaphta und des amerikanischen Petroleums; Caprylsulfür, Caprylamin und Aethylcaprylamin.

Pelargyl- (Nonyl-), Rutil-, Lauryl-, Cocyl- und Myrylverbindungen.

Radical: C_9H_{19}' , $C_{10}H_{21}'$, $C_{12}H_{25}'$, $C_{13}H_{27}'$, $C_{14}H_{29}'$.

Vergl. Tabelle S. 113.

Weitere
Alkohol-
radicale.

Diese Radicale werden in einer Reihe von Kohlenwasserstoffen angenommen, welche im leichten Steinkohlentheeröle, in der Bogheadnaphta und im amerikanischen Petroleum enthalten sind und als die Hydrüre dieser Radicale betrachtet werden können. In den obengenannten Materialien ist wahrscheinlich die ganze Reihe dieser Hydrüre vom Amyl: C_5H_{11} , bis zum Radicale: $C_{15}H_{31}$, enthalten.

Diese Kohlenwasserstoffe, gesättigte Moleküle, sind aber identisch mit den sogenannten freien, isolirten Alkoholradikalen. So ist das Aethylhydrür, C_2H_6 , identisch mit Dimethyl, $C_2H_5 \cdot C_2H_5$, das Butylhydrür, C_4H_{10} , identisch mit Diäthyl, $C_2H_5 \cdot C_2H_5$, das Hexylhydrür, C_6H_{14} , identisch mit Dipropyl, $C_3H_7 \cdot C_3H_7$, u. s. w.

Die Alkohole dieser Radikale und andere Derivate fehlen noch durchaus. Auf den Silico-Nonylalkohol, auf eine Verbindung, welche als Nonyl- oder als Pelargylalkohol betrachtet werden könnte, in welchem 1 At. C durch 1 At Si ersetzt ist, wurde bereits Seite 171 hingewiesen.

Die Hydrüre dieser Radikale sind ölige, aromatisch riechende Flüssigkeiten.

Cetylverbindungen.

Radical: Cetyl $C_{16}H_{33}'$

Cetylalkohol.

Syn. Cetyloxyhydrat. Aethyl.

$C_{16}H_{34}O$
Empirische Formel.

$C_{16}H_{33}' \left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} O$
Typenformel.

Weisse, feste krystallinische Masse, geruch- und geschmacklos, bei $49^\circ C$. schmelzend und beim langsamen 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 vermischt die kochende Lösung mit einer lauwarmen Lösung von Chlorealcium. Der Niederschlag, palmitinsaurer Kalk und Cetylalkohol, wird getrocknet und in einem Verdrängungsapparate mit kochendem Alkohol behandelt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Erkalten der Alkohol ab, der mit Wasser gewaschen und aus Aether unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird.

Cetyläther. Cetyloxyd: $C_{32}H_{66}O$ oder $C_{16}H_{33}' \left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} O$

Der Cetyläther ist eine feste, weisse krystallinische Substanz, welche bei $55^\circ C$. schmilzt und bei $52^\circ C$. wieder krystallinisch erstarnt. Der

192 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

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 Jodecetyl erwärmt, giebt den
 Aethyl-Cetyläther $\left. \begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_{16} H_{33} \end{matrix} \right\} O$ in Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 20° C. schmelzende Krystallblättchen.
 Natriumamylat in Amylalkohol gelöst und mit Jodecetyl behandelt, den
 Amyl-Cetyläther $\left. \begin{matrix} C_5 H_{11} \\ C_{16} H_{33} \end{matrix} \right\} O$ ebenfalls Krystallblättchen, bei 30° C. schmelzend.

Aethyl-Cetyläther.
 Amyl-Cetyläther.

Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Cetyls.

Von den zusammengesetzten Aethern des Cetyls sind essigsäures, benzoësaures und palmitinsaures Cetyl dargestellt. Der Palmitinsäure-Cetyläther ist im Wallrath enthalten. Ferner:

Cetyl-Schwefelsäure: $H. \left. \begin{matrix} S O_2'' \\ C_{16} H_{33} \end{matrix} \right\} O_2$, ist in freiem Zustande 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.

Cetyl-Schwefelsäure.

Von den übrigen Verbindungen des Cetyls sind noch zu erwähnen:

Cetylchlorür: $C_{16} H_{33} Cl$ oder $\left. \begin{matrix} C_{16} H_{33} \\ Cl \end{matrix} \right\}$

Chlor-, Brom- und Jodecetyl.

In Wasser und Alkohol unlösliches mit Aether leicht mischbares Liquidum von 0,84 specif. Gew. Es siedet bei 290° unter theilweiser Zersetzung. Bei fortgesetztem Sieden geht es in Ceten, $C_{16} H_{32}$, über.

Es bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Cetylalkohol.

Cetylbromür: $C_{16} H_{33} Br$ oder $\left. \begin{matrix} C_{16} H_{33} \\ Br \end{matrix} \right\}$

Farblose Krystallblättchen, bei 15° C. schmelzend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Man erhält es, indem man Cetylalkohol mit Phosphor und Brom schmilzt.

Cetyljodür: $C_{16} H_{33} J$ oder $\left. \begin{matrix} C_{16} H_{33} \\ J \end{matrix} \right\}$

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.

Cetylsulfür: $C_{32}H_{66}S$ oder $\left. \begin{array}{l} C_{16}H_{33}' \\ C_{16}H_{33}' \end{array} \right\} S$

Man erhält es, indem man weingeistige Lösungen von Cetylchlorür Cetylsulfür. und Schwefelkalium erwärmt. Das Product wird in heissem Wasser geschmolzen und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Silberglänzende bei 75° C. schmelzende, in Aether und heissem Alkohol lösliche Blättchen.

Cetylmercaptan. Cetylsulphydrat.: $C_{16}H_{34}S$ oder $\left. \begin{array}{l} C_{16}H_{33}' \\ H \end{array} \right\} S$

Seine Eigenschaften sind denen des Cetylsulfüres sehr ähnlich. Es Cetylmercaptan. schmilzt schon bei 50° C. und erstarrt nicht strahlig wie letzteres, sondern in zarten dendritischen Krystallen. Seine alkoholische Lösung giebt 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: $\left. \begin{array}{l} C_{16}H_{33}' \\ C_{16}H_{33}' \\ C_{16}H_{33}' \end{array} \right\} N$

Farblose, bei 39° C. schmelzende Nadeln, beim Erkalten krystall- Tricetylamin. nisch 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.

Cerylverbindungen.

Radical: Ceryl $C_{27}H_{56}'$.

Von den Verbindungen des Ceryls kennt man nur das cerotyl- Cerylverbindungen. saure Ceryl: den Hauptbestandtheil des chinesischen Wachses, von dem wir bei der entsprechenden Säure handeln werden und den

Cerylalkohol.

Syn. Cerotin, Ceryloxydhydrat.

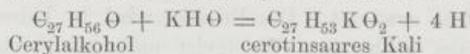
$C_{27}H_{56}O$
Empirische Formel.

$\left. \begin{array}{l} C_{27}H_{55}' \\ H \end{array} \right\} O$
Typenformel.

Weisse wachsartige, bei 97° C. schmelzende Masse, in Wasser unlös- Cerylalkohol. lich, in Alkohol und Aether löslich. Bei sehr hoher Temperatur lässt er

194 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

ich nur theilweise unzersetzt destilliren; ein Theil erleidet dabei eine Zersetzung in Wasser und Ceroten: $C_{27}H_{54}$. Mit Kalikalk geschmolzen, geht er unter Wasserstoffentwicklung in cerotinsaures Kali über:



Darstellung. 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.

Myricylverbindungen.

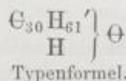
Radical: Myricyl $C_{30}H_{61}'$.

Myricyl-
verbindun-
gen.

Auch von den Verbindungen dieses Radicals kennt man nur das palmitinsaure Myricyl, welches in dem in Alkohol unlöslichen Theile des Bienenwachses, dem sogenannten Myricin, enthalten ist und den Myricylalkohol.

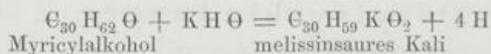
Myricylalkohol.

Syn. Myricyloxydhydrat, Melyloxydhydrat, Melissylalkohol.



Myricyl-
alkohol.

Feste weisse Masse von seidenartigem Glanz, bei $85^{\circ}C$. 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 melissinsaures Kali:

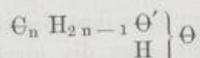


Man erhält ihn durch Behandlung von Bienenwachs mit Kalihydrat in ähnlicher Weise wie den Cerylalkohol aus dem chinesischen Wachs.

B. Den einatomigen Alkoholen der Reihe

$$C_n H_{2n+1} \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\} \Theta \text{ entsprechende einatomige Säuren.}$$

Allgemeine Formel:



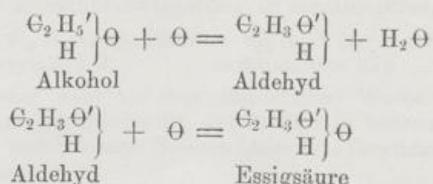
Vergl. die Tabelle Seite 112.

Die den Alkoholradicalen der Reihe $C_n H_{2n+1}$ entsprechenden Säureradicalen entstehen aus den ersteren, indem 2 At. Wasserstoff durch 1 At. Sauerstoff substituiert werden. Sie lassen sich, hierin ganz ähnlich den Alkoholradicalen, in die Moleküle zahlreicher anderer Körper übertragen und sind einwerthig, d. h. sie fungiren mit einer freien Verwandtschaftseinheit und ersetzen 1 At. H in den Typen. Sie bilden eine noch vollständigere homologe Reihe als die abgehandelten Alkoholradicale, eine Reihe, in der nur mehr wenige Lücken vorhanden sind. Sie werden in nachstehenden Verbindungen angenommen:

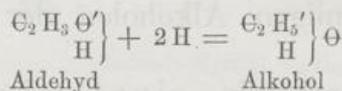
Allgemeines
über diese
Säuren und
ihre
Radicale.

1. In einer Reihe einbasischer Säuren, die man unter der Bezeichnung Fettsäuren zusammenzufassen pflegt.
2. Den Anhydriden dieser Säuren.
3. Den Aldehyden der correspondirenden Alkohole, aus diesen durch Verlust von 2 At. H entstanden.
4. Den Ketonen oder Acetonen.
5. Den Chlorüren: Verbindungen der betreffenden Radicale mit Chlor; analog sind natürlich die Bromüre und Jodüre.
6. Den zusammengesetzten Aethern der Fettsäuren, d. h. Salzen derselben, welche statt eines Metalles ein Alkoholradical enthalten.
7. Den Amidn, welche zum Ammoniak in derselben nahen Beziehung stehen, wie die Aminbasen; sie sind Ammoniak, in welchem der Wasserstoff ganz oder zum Theil durch diese Säureradicalen vertreten ist

So wie durch Oxydation die Alkoholradicale in Säureradicalen übergehen, oder die Alkohole in Aldehyde und Säuren:



so gehen umgekehrt durch Reduction Aldehyde unter Aufnahme von 2 At. H in Alkohole über:



wobei im Radical: $\text{C}_2\text{H}_3\Theta$, 1 At. Θ durch 2 At. H ersetzt wird.

Beziehung
der Säuren
der Reihe
zu den
Fetten.

Was von den physiologisch interessanten Beziehungen der Alkoholradicale Seite 115 u. f. aufgeführt wurde, gilt auch von den Säureradicalen, 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 Säureradicalen kann der Wasserstoff durch Chlor und andere Salzbildner, durch $\text{N}\Theta_2$, durch einwerthige Radicale, namentlich Alkoholradicale ersetzt werden und es können auf letztere Weise, wie wir weiter unten näher entwickeln werden, die höheren Glieder der Reihe aus den niederen synthetisch aufgebaut werden.

Bei weitem die wichtigsten der Verbindungen dieser Säureradicalen sind die Säuren. Wir werden daher auch ihren allgemeinen Charakter und ihre wichtigeren Umsetzungen vor Allem näher ins Auge fassen.

Flüchtige und eigentliche Fettsäuren.

Diese Säuren sind folgende:

Ameisensäure . . .	$\text{C}_1\text{H}_2\Theta_2$
Essigsäure . . .	$\text{C}_2\text{H}_4\Theta_2$
Propionsäure . . .	$\text{C}_3\text{H}_6\Theta_2$
Buttersäure . . .	$\text{C}_4\text{H}_8\Theta_2$
Valeriansäure . . .	$\text{C}_5\text{H}_{10}\Theta_2$
Capronsäure . . .	$\text{C}_6\text{H}_{12}\Theta_2$
Oenanthylsäure . . .	$\text{C}_7\text{H}_{14}\Theta_2$
Caprylsäure . . .	$\text{C}_8\text{H}_{16}\Theta_2$

Pelargonsäure . . .	$C_9 H_{18} O_2$
Caprinsäure . . .	$C_{10} H_{20} O_2$
Laurinsäure . . .	$C_{12} H_{24} O_2$
Myristinsäure . . .	$C_{14} H_{28} O_2$
Palmitinsäure . . .	$C_{16} H_{32} O_2$
Stearinsäure . . .	$C_{18} H_{36} O_2$
Hyaenasäure . . .	$C_{25} H_{50} O_2$
Cerotinsäure . . .	$C_{27} H_{54} O_2$
Melissinsäure . . .	$C_{30} H_{60} O_2$

Die in diese homologe Reihe gehörenden Säuren führen bis zur Caprinsäure incl. den Namen flüchtige Fettsäuren. Diese sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, meist öllartig 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° 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 Lackmus stark. 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 $C H_2$, welche sie mehr enthalten, steigt nämlich ihr Siedepunkt um etwa 19° C. So siedet die

Allgemeiner Charakter der flüchtigen Fettsäuren.

Siedepunktregelmässigkeiten der flüchtigen Fettsäuren.

Ameisensäure . . .	bei 99° C.
Essigsäure . . .	„ 118° C.
Propionsäure . . .	„ 137° C.
Buttersäure . . .	„ 156° C.
Valeriansäure . . .	„ 175° C.

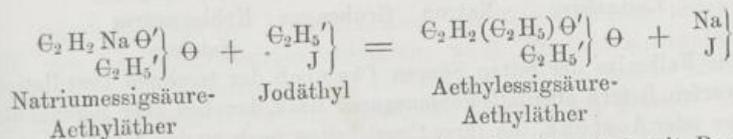
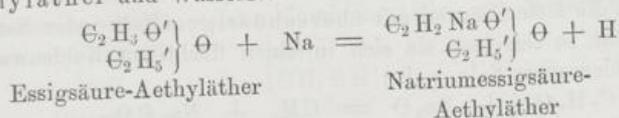
doch verwischt sich bei den höheren Gliedern diese Regelmässigkeit mehr und mehr.

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

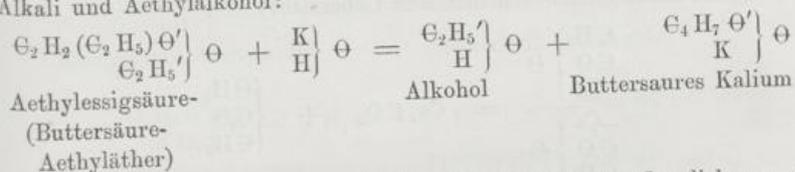
Allgemeiner Charakter der eigentlichen Fettsäuren.

das Alkoholradical substituirt das Natrium und liefert den zusammengesetzten Aether einer kohlenstoffreicheren fetten Säure, z. B.:

Essigsäure-Aethyläther und Natrium geben Natriumessigsäure-Aethyläther und Wasserstoff:



Aethylessigsäure-Aethyläther ist aber identisch mit Buttersäure-Aethyläther und liefert mit Alkalien destillirt: buttersaures Alkali und Aethylalkohol:



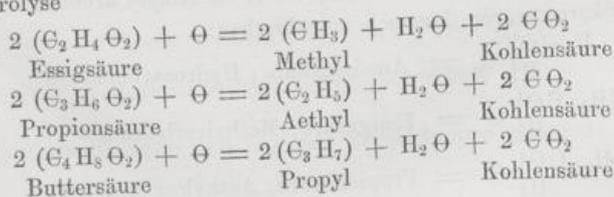
Die flüchtigen Fettsäuren finden sich zum Theil in pflanzlichen und thierischen Organismen, sie sind ferner Zersetzungsproducte pflanzlicher und thierischer Verbindungen durch mannigfache oxydirende Agentien. Unter den thierischen Substanzen liefern namentlich die Fette und Albuminate dieselben bei der 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.

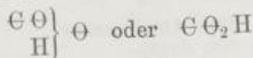
Von ihren chemischen Beziehungen und Umsetzungen sind nachstehende als allgemein wichtig hervorzuheben:

Wichtigere Zersetzungen derselben.

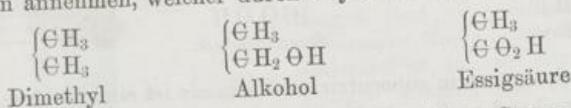
Die Salze der hierher gehörigen Säuren werden durch Elektrolyse, so weit man dieses Verhältniss studirt hat, stets in der Weise zerlegt, dass die Säure in Kohlensäure und in ein Alkoholradical zerfällt, welches um 1 At. Θ weniger enthält als das Säureradical; so giebt bei der Elektrolyse



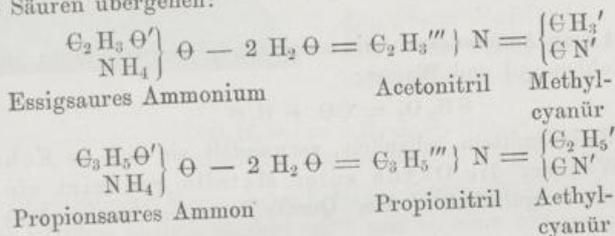
In allen diesen Säuren kann man daher, an ein Alkoholradical gebunden, den Rest der Kohlensäure: Carboxyl genannt und



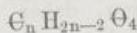
geschrieben annehmen, welcher durch Oxydation von Methyl entsteht:



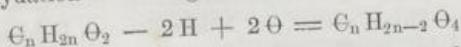
Durch Erhitzen der Ammoniumsalze der fetten Säuren unter Beihülfe von wasserentziehenden Agentien, z. B. Phosphorsäureanhydrid, entstehen die sogenannten Nitrile der fetten Säuren, welche identisch sind mit den Cyanüren der Alkoholradicale, die, wie wir gesehen haben, beim Kochen mit Alkalien unter Austritt des Stickstoffs wieder in die fetten Säuren übergehen:



Durch Behandlung mit starker Salpetersäure verwandeln sich die fetten Säuren in eine homologe Reihe zweiatomiger zweibasischer Säuren, deren erstes Glied die Oxalsäure und deren allgemeine Formel



ist und welche die Carboxylgruppe $\text{C}\Theta_2\text{H}$ zweimal enthalten. Der Vorgang dieser Oxydation wird ausgedrückt durch die Formelgleichung:



Von dem Uebergange der Fettsäuren in eine homologe Reihe zweiatomiger aber einbasischer Säuren: die Milchsäurereihe, deren allgemeine Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\Theta_3$ ist, durch indirecte Oxydation, wird bei dieser Reihe die Rede sein.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen gehen wir nun zu den einzelnen Radicalen und ihren wichtigeren Verbindungen über.

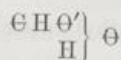
Formylverbindungen.

Radical: Formyl: $\text{C}\text{H}\Theta'$ oder $\text{H}\Theta'$

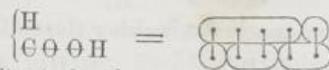
Von diesem Radicale sind folgende Verbindungen gekannt:

Formylsäure.

Syn. Ameisensäure.



Typenformel.

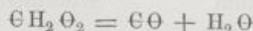


Structurformel.

Ameisensäure.

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.

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



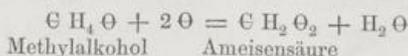
Mit Oxydationsmitteln behandelt, verwandelt sie sich in Kohlensäure und Wasser, die Oxyde edler Metalle reducirt sie aus ihren Lösungen regulinisch. Aus Quecksilberchloridlösung fällt sie Quecksilberchlorür.

Vorkommen.

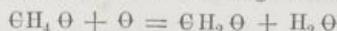
Vorkommen. Die Ameisensäure im freien Zustande und in Salzen ist in der Natur ziemlich verbreitet, auch ist sie eines der häufigsten Oxydationsproducte organischer Körper. Von physiologischem Interesse ist ihr Vorkommen in den Ameisen, daher der Name Ameisensäure, in den Giftorganen und Brennstacheln 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.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. In Bezug auf die Bildung der Ameisensäure ist zunächst die aus dem Methylalkohol oder Holzgeist durch oxydirende Agentien, sowie unter dem Einflusse des Platins, endlich im Guano wurde sie nachgewiesen.



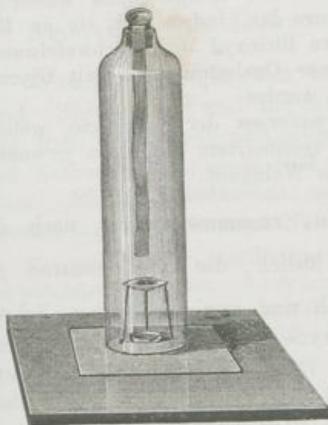
Ob wie bei den übrigen Säuren der Reihe der Bildung der Ameisensäure jene ihres Aldehydes nach der Formelgleichung:



vorhergeht, ist noch unentschieden, da die Existenz des Methylaldehyds noch zweifelhaft erscheint.

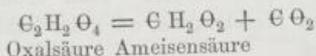
Bringt man auf eine Glasplatte eine Uherschale mit Methylalkohol, darüber

Fig. 3.



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; gleichzeitig entwickelt sich der durchdringende charakteristische Geruch der Ameisensäure. Die Construction des einfachen Apparates versinnlicht Fig. 3.

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

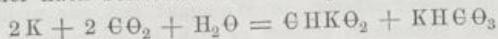


In reichlicher Menge beim Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin, wobei letzteres nicht verändert wird und in einer bisher noch nicht aufgeklärten Weise wirkt.

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



und ebenso, wenn Kalium unter einer mit Kohlensäure gefüllten und durch lauwarmes Wasser abgesperrten Glocke, auf einer Schale in dünner Schichte mehrere Stunden mit der feuchten Kohlensäure in Wechselwirkung tritt. Die Bildung des ameisen-sauren neben doppelt kohlensaurem Kali erfolgt hier nach beistehender Formelgleichung:



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,

Bildung der Ameisensäure durch Synthese.

Zweckmässigste Darstellung.

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.

Spiritus formicarum.

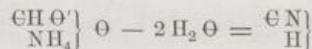
Der Ameisengeist oder *Spiritus formicarum* der Pharmacie, welcher früher durch Destillation von Ameisen mit rectificirtem Weingeist gewonnen wurde, ist eine Lösung von Ameisensäure in Weingeist.

Ameisensaure Salze.

Ameisensaure Salze. Dieselben, zusammengesetzt nach der Formel $\left. \begin{array}{l} \text{EH}\Theta' \\ \text{M} \end{array} \right\} \Theta$ 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 der kohlen-sauren Metalloxyde in der wässrigen Säure.

Ameisensaures Ammoniak geht beim Erhitzen in Blausäure über.

Ameisensaures Ammonium, $\left. \begin{array}{l} \text{EH}\Theta' \\ \text{NH}_4' \end{array} \right\} \Theta$, krystallisirt in rechtwinkligen Prismen. Wird es rasch erhitzt, so verliert es 2 Mol. 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 Blei.

Ameisensaures Blei, $\left. \begin{array}{l} \text{EH}\Theta' \\ \text{Pb}'' \\ \text{EH}\Theta' \end{array} \right\} \Theta_2$, krystallisirt in glänzenden weissen Säulen. Es ist in Wasser schwer, in Weingeist fast gar nicht löslich. Mit Schwefelwasserstoff behandelt, zerlegt es sich in Schwefelblei und Ameisensäure.

Zusammengesetzte Aether der Ameisensäure. Sie sind gewissermaassen Salze der Ameisensäure, in welchen an der Stelle des Metalls sich ein Alkoholradical befindet.

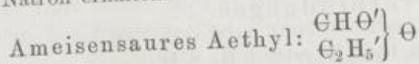
Besondere Erwähnung verdienen hier:

Ameisensaures Methyl.

Ameisensaures Methyl: $\left. \begin{array}{l} \text{EH}\Theta' \\ \text{CH}_3' \end{array} \right\} \Theta$

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

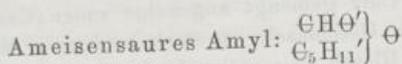
Wird durch Destillation von Schwefelsäure-Methyläther mit ameisensaurem Natron erhalten.



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 ameisensaures Natron.

Es wird durch Destillation von ameisensaurem 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.



Wasserhelles Fluidum von 0,874 specif. Gewicht, bei 116° C. siedend, und von angenehmem Obstgeruch. Wenig löslich in Wasser.

Man erhält diesen zusammengesetzten Aether durch Destillation einer Mischung von ameisensaurem Natron, Amylalkohol und Schwefelsäure.

Von Verbindungen des Formyls ist ausserdem noch Formamid $\left. \begin{array}{l} \text{EH}\Theta' \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ dargestellt. Es ist noch wenig studirt.

Weitere das Radical Formyl enthaltende Moleküle sind mit Sicherheit nicht bekannt. Einen Körper von der Zusammensetzung des Formylhydrärs oder Aldehydes der Ameisensäure $\left. \begin{array}{l} \text{EH}\Theta' \\ \text{H} \end{array} \right\}$ erhält man, wenn man einen mit Methylalkoholdämpfen beladenen Luftstrom über eine glühende Platinspirale leitet und bei der trockenen Destillation von ameisensaurem Kalk. Derselbe reducirt aus Silberlösungen Silber in Gestalt eines schönen Silberspiegels, giebt mit Kali erwärmt Harztröpfchen und geht bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff in die dem Sulfaldehyd entsprechende Verbindung CH_2S über. Allein es ist noch zweifelhaft, ob dieser Körper der wirkliche Aldehyd, oder nicht vielmehr eine polymere Verbindung ist.

Ameisensaures
Aethyl.

Ameisensaures
Amyl.

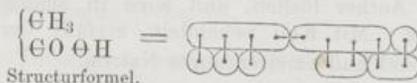
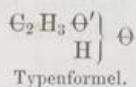
Weitere
Formyl-
verbindun-
gen.

Acetylverbindungen.

Radical: Acetyl $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}'$ oder $\text{C}\text{H}_3\cdot\text{C}\text{O}'$

Acetylsäure.

Syn. Essigsäure, *Acidum aceticum*.



Essigsäure.
Eisessig.

Die reine Essigsäure ist eine farblose Flüssigkeit unter $+ 17^\circ\text{C}$. krystallisirend, und deshalb auch Eisessig, *Acidum aceticum glaciale* genannt, von 1,063 specif. Gewicht bei 18° und bei 119°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.

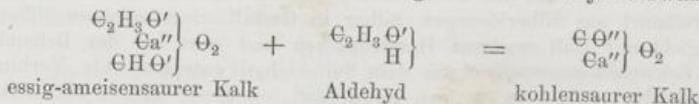
Verdünnte Essigsäure.

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

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

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

Durch Destillation von essigsauen Salzen (essigsauem Kalk) mit ameisensaurem Kalk lässt sich die Essigsäure in Aldehyd verwandeln:



Vorkommen der Essigsäure.

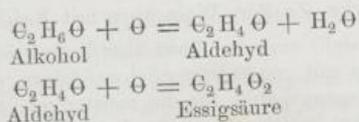
Vorkommen der Essigsäure. An Basen gebunden, sonach in der Form von essigsauen Salzen kommt die Essigsäure in mehreren Pflanzensäften, namentlich im Saft vieler Bäume vor. Im Thierreiche finden sich essigsauere Salze und vielleicht auch freie Essigsäure im Schweiss, in der durch Extraction der Muskeln mit Wasser erhaltenen Flüssigkeit, in mehreren parenchymatösen Drüsensäften, pathologisch in leukämischen Blute und im Magensaft.

Die Essigsäure ist ein Oxydationsproduct des Aethylalkohols.

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 organischer Materien der Luft dar- geboten, so verwandelt er sich zunächst durch Oxydation von 2 At. H zu Wasser in Aldehyd und dieses geht durch Aufnahme von 1 At. Θ in Essigsäure über:



Die Essigbildung aus Alkohol ist demnach keine Gährung, wie man früher glaubte, weshalb man sie auch Essiggährung 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 Essig-
bildung ist
keine Gäh-
rung, son-
dern eine
Oxydation.

Die Essigbildung geht am besten bei Gegenwart von Sauerstoffauf- nahme vermittelnden Körpern, bei einer Temperatur von 25° bis 35° C. vor sich.

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

Die soge-
nannten
Essig-
fermente.

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

Bei der Essigbildung entwickelt sich eine eigenthümliche Schimmel- pflanze: *Mycoderma aceti*, die nach den neueren Untersuchungen Pa- steur's insofern als wirkliches Ferment anzusehen ist, als sie verdünnten Wein- geist in Essigsäure zu verwandeln vermag, aber nur so lange, als sie unter abnormen Bedingungen vegetirt und mit der Luft in Berührung ist. Die so- genannte Essigmutter, d. h. der auf dem Boden der Gefässe sich bildende Ab- satz, ist ohne Einfluss auf die Essigbildung. Die Wirkung der *Mycoderma aceti* ist demnach wohl auch als eine Sauerstoff übertragende zu betrachten.

*Mycoderma
aceti.*

Der Platinmohr verwandelt auch concentrirten Weingeist, wenn er mit ihm oder seinen Dämpfen in Berührung kommt, sehr rasch in Essig- säure. Mittelst des in Fig. 3 abgebildeten Apparates und auf dieselbe Weise, wie dort bei der Ameisensäure angegeben ist, kann man die bei- nahe momentane Bildung der Essigsäure aus Alkohol mittelst Platinmohr veranschaulichen.

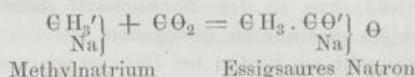
Die Essigsäure bildet sich übrigens, abgesehen von ihrer Entstehung aus Alkohol, auf sehr mannigfaltige Weise. So namentlich bei der trockenen Destillation der meisten nichtflüchtigen organischen Stoffe, unter Anderen des Holzes (Holzessig), bei der Fäulniss vieler organischer Stoffe, bei der Behandlung von Albuminaten mit energischen Oxydationsmitteln, beim Schmelzen gewisser stickstofffreier organischer Substanzen, wie Stärke, Zucker, Weinsäure mit Kalihydrat u. s. w.

Darstellung
des Essig-
säure-
hydrats.

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; insofern muss man den Essig als den Ausgangspunkt für die Darstellung der reinen Essigsäure betrachten.

Syntheti-
sche Dar-
stellung der
Essigsäure.

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:



Essig.

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 bis 3 Proc. Der sogenannte Doppel-essig und der Essigsprit sind reicher an Essigsäure und können bis zu 13 Proc. davon enthalten. Die gewöhnlichen Essigsorten sind der Weinessig, Bieressig, Obstessig, Branntweinessig und Holzessig.

Arten des-
selben.

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 meist 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.

Essig-
fabrikation.

Die Bereitung des Essigs geschieht nach verschiedenen Methoden, die wir nun näher besprechen werden.

Nach dem älteren Verfahren gewinnt man 1) 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 Weintrestern angefüllt sind, längere Zeit der Einwirkung der Luft darbietet.

Nach dem neueren Verfahren der Schnellmessigfabrikation wird das Essiggut: die in Essig zu verwandelnde Flüssigkeit, — gewöhnlich wird bei der Schnellmessigfabrikation mit Wasser verdünnter Branntwein angewendet, — tropfenweise durch Fässer sickern gelassen, welche mit Hobelspähen gefüllt sind.

Schnell-
essigfabri-
kation.

Derartige Fässer werden Essigbildner genannt und haben die in Fig. 4 versinnlichte Einrichtung. Bei *a* haben diese Fässer *A* einen Siebboden, ebenso bei *e*. Der Raum zwischen diesen beiden Böden ist mit Hobelspähen angefüllt, die vorher gut mit Essig getränkt werden. Bei *a* und bei *b* sind rund um das Fass Löcher angebracht, wodurch bei der im Inneren 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 Hobelspähe fließen, wo es nun die letzteren allmählich durchsickert, auf seinem Wege mit unendlich vervielfältigter Oberfläche der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt

Fig. 4.



ist, wobei überdies die verwesenden Hobelspähe 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 zwei- bis dreimal durch den Essigbildner laufen lassen, bis er fertig ist.

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

Doch herrscht über die Rolle, welche die Hobelspähe bei der Schnellmessigfabrikation spielen, keine volle Uebereinstimmung. Nach der einen Ansicht werden die Hobelspähe dadurch, dass man sie mit Essig trinkt, zu einem Fermente im Sinne der Liebig'schen Theorie, d. h. indem sie selbst vermodern, erlangen sie die Fähigkeit, den Sauerstoff auf den Weingeist zu übertragen; nach der Ansicht Pasteur's dagegen wäre es auch hier auf der Oberfläche der Spähe sich einstellende Mycodermabildung, welche den Uebergang des Weingeistes in Essig vermittelte.

Auch mittelst Platinschwamm oder Platinmohr hat man hier und da angefangen, Schnellmessig zu erzeugen.

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 De-

Holzessig-
fabrikation.

stillation des Holzes gewonnene Essig verlangt aber, um verwendbar zu sein, ein höchst umständliches Reinigungsverfahren, dessen Beschreibung in das Gebiet der chemischen Technologie gehört.

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.) erkennt man daran, dass der mit kohlen-saurem Natron genau neutralisirte Essig, wenn er rein ist, einen mild salzigen, wenn er dagegen scharfe Pflanzenstoffe enthält, einen brennend aromatischen Geschmack zeigt. Von nicht flüchtigen Verunreinigungen kann man den Essig durch Destillation befreien: *Acetum destillatum*. Es giebt verschiedene Methoden, den Werth und die Stärke des Essigs zu prüfen.

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 Meerzwiebel-essigs: *Acetum scilliticum* u. a. m.

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

Essigsäure Salze.

Essigsäure Salze. Die essigsäuren Salze, deren allgemeine Formel, wenn wir mit M ein beliebiges einwerthiges Metall bezeichnen, typisch $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O}' \\ \text{M} \end{matrix} \right\} \Theta$ 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 Sumpfgas und kohlen-saures Kali. Aus den essigsäuren 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 essigsäuren Salze sind folgende:

Essigsäures Kali.

Liquor Terrae foliatae Tartari.

Essigsäures Natron.

Terra foliata Tartari crystallisata.

Essigsäures Kali: $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O}' \\ \text{K} \end{matrix} \right\} \Theta$. 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 kohlen-sauren Kali mit Essigsäure.

Essigsäures Natron: $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O}' \\ \text{Na} \end{matrix} \right\} \Theta$. Farblose, durchsichtige, an trockener Luft verwitternde, kühlend-salzig schmeckende, in Wasser und Weingeist lösliche, prismatische Krystalle. Krystallisirt enthält es 3 Mol. Krystallwasser.

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

Essigsäures Ammonium, $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O}' \\ \text{NH}_4 \end{matrix} \right\} \Theta$, 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 den Wasserdämpfen. Wird erhalten durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in Eisessig. Seine wässrige Lösung verwandelt sich nach längerer Zeit in eine Lösung von kohlenurem Ammoniak.

Essigsäures Ammonium.

Der *Liquor Ammonii acetici* und der *Spiritus Mindereri* der Pharmacie sind ebenfalls Lösungen dieses Salzes, letzterer eine sehr verdünnte, durch Neutralisation von Essigsäure mit Ammoniakflüssigkeit erhalten; sie werden als schweisstreibendes Arzneimittel angewendet.

Spiritus Mindereri.

Essigsäures Eisenoxyd ist noch nicht im reinen Zustande dargestellt. Beim Auflösen von metallischem Eisen in concentrirter Essigsäure entsteht essigsäures 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 essigsäuren Eisenoxyds von dunkelrother Farbe, die beim Kochen alles Eisenoxyd fallen lässt. Das *Ferum aceticum liquidum* der Pharmacopöen 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 Klaprothi*, ein ebenfalls als Arzneimittel angewendetes Präparat.

Essigsäures Eisenoxyd.

Tinctura ferri acetici aetherea.

Neutrales essigsäures Bleioxyd (Bleizucker): $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O}' \\ \text{Pb}'' \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O}' \end{matrix} \right\} \Theta + 3\text{H}_2\text{O}$.

Neutrales essigsäures 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 als Arzneimittel Anwendung. Ausserdem dient es zur Bereitung gewisser Farben sowie zu anderen technischen Zwecken mehr.

Zweifach basisch-essigsäures Blei, $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O}' \\ \text{Pb}'' \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O}' \end{matrix} \right\} \Theta + \text{Pb}\Theta$, auch drit-

Basisch-essigsäures Bleioxyd.

tel-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 kohlenurem Bleioxyd, in der Medicin als äusseres Heilmittel angewendet. Die verschiedenen Pharmacopöen enthalten verschiedene Vorschriften zur Bereitung des Bleiessigs (*Plumbum subaceticum liquidum*, *Acctum Plumbi*). — Eine verdünnte Auflösung von Bleiessig mit etwas Weingeist versetzt; führt den Namen *Aqua Goulardi*, Goulard'sches Wundwasser; sie findet als äusserliches Heilmittel Anwendung. Die milchige Trübung, welche dasselbe zeigt, rührt von einer partiellen Zersetzung des Salzes her.

Aqua Goulardi.

Es giebt noch mehrere basisch-essigsäure Salze des Bleies.

Neutrales essigsäures Kupferoxyd: $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O}'\Theta \\ \text{Cu}'' \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O}'\Theta \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$. Dieses Salz

Neutrales
essigsäures
Kupfer-
oxyd.

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 (*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.

Basisch-
essigsäures
Kupfer-
oxyd.
Grünspan.

Basisch-essigsäures Kupferoxyd enthält der Grünspan des Handels. Man unterscheidet grünen und blauen Grünspan; der grüne enthält vorzugsweise halbbasisches, $2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{Cu}\Theta_2 + \text{Cu}_2\text{H}_2\text{O}_2$, der blaue einfach-basisches Salz, $2(2\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{Cu}\Theta_2 + \text{Cu}_2\text{H}_2\text{O}_2$. 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.

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 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 herzorzuheben, dass man unter Grünspan auch wohl den Kupferrost, d. h. basisch-kohlensaures Kupfer versteht (vergl. Bd. I. 3. Aufl. Seite 610).

Das essigsäure Kupferoxyd hat Neigung, Doppelsalze zu bilden. Ein praktisch wichtiges Doppelsalz ist:

Arsenig-
essigsäures
Kupfer-
oxyd.

Schweinfurter Grün.
Ist sehr giftig und wirkt auch als Wand- und Tapetenanstrich nachtheilig auf die Gesundheit.

Arsenig-essigsäures Kupferoxyd: 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 der sich stets ablösende feine Staub.

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.

Essigsäures
Silber.

Essigsäures Silber, $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O}'\Theta \\ \text{Ag} \end{matrix}$, glänzende Nadeln, in kochendem Wasser löslich. Man erhält das essigsäure Silberoxyd durch Vermischen der Lösungen von essigsäurem Natron und salpetersäurem Silberoxyd.

Das Radical Acetyl enthaltende Derivate der Essigsäure.

Uebertragung des Acetyls in die Moleküle der einatomigen Alkohole.

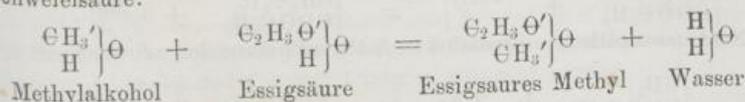
Zusammengesetzte
Aether der
Essigsäure.

Zusammengesetzte Aether der Essigsäure. Sie sind essigsäure Salze, in welchen die Metalle durch Alkoholradicale substituirt sind, oder was dasselbe ist, Alkohole, in welchen der typische Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist.

Die interessanteren sind nachstehende:

Essigsäures Methyl: $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}'\text{H}$. Dieser Aether entsteht bei der Destillation eines Gemisches von Methylalkohol, essigsäurem Kali und Schwefelsäure: Essigsäures Methyl.

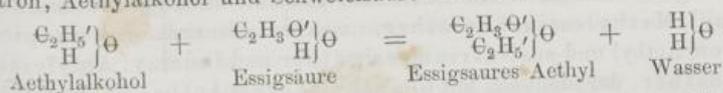
Destillation eines Gemisches von Methylalkohol, essigsäurem Kali und Schwefelsäure:



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.

Essigsäures Aethyl. Essigäther. *Aether aceticus*, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}'\text{C}_2\text{H}_5$, wird in analoger Weise bei der Destillation eines Gemisches von essigsäurem Natron, Aethylalkohol und Schwefelsäure erhalten: Essigsäures Aethyl (Essigäther).



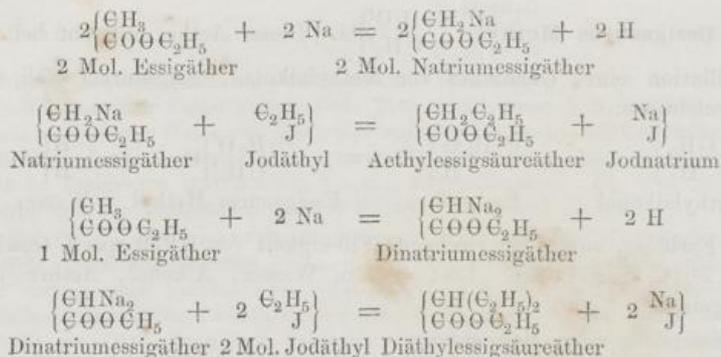
Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,89 specif. Gewicht und 74° C. Siedepunkt. Besitzt einen sehr lieblichen erfrischenden Geruch und schmeckt brennend. Der Essigäther ist brennbar, wenn rein, vollkommen neutral und mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether. Wenn er wasser- oder weingeisthaltig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

Man erhält den Essigäther, indem man 10 Thle. krystallisirtes essigsäures 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 essigsäurem Bleioxyd, Weingeist und Schwefelsäure wird er erhalten. Darstellung.

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

Durch die aufeinander folgende Einwirkung von Natrium und den Jodüren der Alkoholradicale (Methyl, Aethyl, Amyl, Isopropyl) hat man höchst merkwürdige Verbindungen dargestellt, welche für die theoretischen Anschauungen von grosser Wichtigkeit geworden sind. Derivate des Essigäthers durch die Einwirkung von Natrium und den Jodüren der Alkoholradicale.

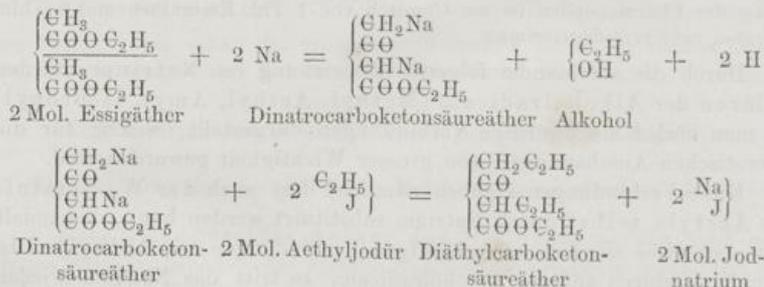
Diese Verbindungen ergeben nämlich, dass auch der Wasserstoff des Acetyls selbst durch Natrium substituirt werden kann, behandelt man aber diese ziemlich unbeständigen Verbindungen mit Aethyljodür oder den Jodüren anderer Alkoholradicale, so tritt das Natrium wieder als Jodnatrium aus und das Aethyl oder ein anderes Alkoholradical an seine Stelle. So erhält man aus dem Essigäther die Aethyläther kohlenstoffreicherer Säuren, z. B.:



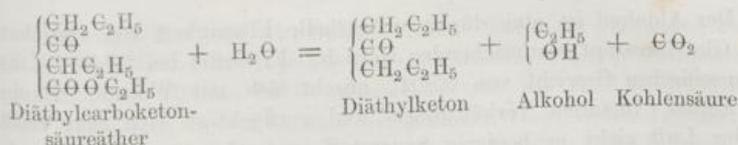
Aethylessigsäureäther ist aber identisch mit buttersaurem Aethyl, Diäthylelessigsäureäther ist isocaproensaures Aethyl.

In ganz analoger Weise erhält man aus Natriumessigäther und Jodmethyl Methylelessigsäureäther, welcher identisch mit propionsaurem Aethyl und aus Natriumessigäther und Jodamyl Amylessigsäureäther, der identisch mit önanthylsaurem Aethyl ist. In gleicher Weise erhält man einen Dimethyl- und Trimethylelessigsäureäther, welche die Isobuttersäure und Isovaleriansäure enthalten und bei der Einwirkung von Isopropyljodür auf Natriumessigäther Isopropylelessigsäureäther, welcher den Aether einer zweiten isomeren Modification der Valeriansäure, eine zweite Isovaleriansäure, enthält.

Neben diesen interessanten Producten der Einwirkung des Natriums und der Jodüre der Alkoholradicale auf essigsäures Aethyl, bilden sich aber auch solche, welche sich von einer Verdopplung des Moleküls des essigsäuren Aethyls ableiten. Sie werden als Carboketonsäure-Aether bezeichnet, weil die darin enthaltenen Säuren leicht in Kohlensäure und Ketone zerfallen. Um ein Beispiel zu wählen: 2 Mol. Essigäther und Natrium geben Dinatrocaboketonsäureäther, Aethylalkohol und Wasserstoff:

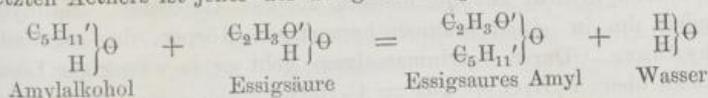


Diäthylcaboketonsäureäther aber zerfällt sehr leicht mit alkoholischer Kalilösung behandelt, in Diäthylketon, Kohlensäure und Alkohol:



Die Producte der letzteren Classe haben höhere Siedepunkte wie jene der ersten und können dadurch von letzteren getrennt werden.

Essigsäures Amyl: $\left(\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_3\Theta' \\ \text{C}_5\text{H}_{11}' \end{array} \right)\Theta$. Die Bildung dieses zusammengesetzten Aethers ist jener der übrigen analog: Essigsäures 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.

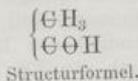
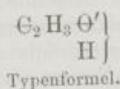
Die alkoholische Auflösung des Essigsäure-Amyläthers, welche das angenehme Aroma der Jargonelle-Birne zeigt, findet in der Parfümerie und zur Aromatisirung von Gerstenzucker (*pear-drops*), namentlich in England, unter dem Namen Birnöl oder *pear-oil*, ausgedehnte Anwendung.

Eine alkoholische Lösung desselben kommt unter dem Namen Birnöl in den Handel und wird in der Parfümerie angewendet.

Auch Essigsäure-Propyl-, Butyl-, Caproyl-, (Hexyl-), Heptyl- und Cetyläther — sind dargestellt.

An die zusammengesetzten Aether der Essigsäure schliessen wir als zu ihr in zweitnächster genetischer Beziehung stehend, das intermediäre Oxydationsproduct des Aethylalkohols, den Aldehyd, an, der als das Hydrür des Acetyls betrachtet werden kann.

Aldehyd. Acetylhydrür.



Der Aldehyd ist der Hauptrepräsentant einer Classe von Aldehyd-Verbindungen, deren allgemeine Charaktere und Merkmale bereits Seite 87 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 At. H der letzteren entstehen, durch Aufnahme von 1 At. Θ sehr leicht in die entsprechenden Säuren übergehen und umgekehrt unter Aufnahme von 2 At. H wieder in die Alkohole zurückverwandelt werden können.

216 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Eigen-
schaften.

Der Aldehyd ist eine dünne wasserhelle Flüssigkeit von erstickendem, Glottiskrampf verursachenden Geruch. Er siedet bei 21,8° C., hat ein spezifisches Gewicht von 0,801, mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen und verflüchtigt sich sehr rasch. An der Luft zieht er begierig Sauerstoff an und verwandelt sich dadurch in Essigsäure: $C_2H_4O + O = C_2H_4O_2$. 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 das Acetylhydrür mit den meisten übrigen Aldehyden. Kalihydrat verwandelt ihn in einen braunen harzartigen Körper: das sogenannte Aldehydharz. Durch Natriumamalgam geht er in wässriger Lösung in Alkohol über: $C_2H_4O + 2H = C_2H_6O$.

Durch verschiedene Einwirkungen: kleine Quantitäten beigemischter Schwefelsäure, Sättigen mit schwefeliger Säure, Erhitzen mit Jodäthyl u. s. w. verwandelt er sich in mehrere polymere 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.

Bildung.

Der Aldehyd bildet sich aus Alkohol in oben erörterter Weise durch 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 und durch Elektrolyse, endlich erhält man ihn auch durch trockene Destillation eines Gemenges von essigsaurem und ameisen-saurem Kalk.

Darstellung.

Eine zweckmässige Methode seiner Darstellung ist folgende: 150 Thle. saures chromsaures Kali in erbsengrossen Stückchen werden in einer von Kältemischung umgebenen Retorte allmählich mit einem gleichfalls stark erkäl-teten Gemisch von 200 Thln. Schwefelsäure, 600 Thln. Wasser und 150 Thln. Weingeist vermischt, und die Retorte mit einem Liebig'schen Kühler und mit einer tubulirten Vorlage verbunden, die ihrerseits mit zwei Kölbchen durch Schenkelröhren in Verbindung steht. Man entfernt hierauf die Kältemischung, worauf von selbst die Destillation erfolgt, die man zuletzt durch gelindes Er-wärmen unterstützt. Nach beendigter Destillation wird die Vorlage in heisses Wasser gestellt, wobei der Aldehyd in die Kölbchen überdestillirt. Der Inhalt derselben wird mit Aether vermischt und trockenes Ammoniakgas bis zur Sät-tigung eingeleitet. Es bildet sich Aldehydammoniak: C_2H_4O, 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 Chlorcalcium entwässert wird.

Aldehyd-Ammoniak: C_2H_4O, NH_3 . Farblose, glänzende, durchsichtige, rhomboëdrische Krystalle von specifischem, empyreumatischem Geruch, zwischen 70° bis $80^{\circ}C$. schmelzend und bei $100^{\circ}C$. destillirend. Lösen 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.

Aldehyd-Ammoniak.

Leitet man in die alkoholische Lösung schweflige Säure, so bildet sich saures schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak: C_2H_4O, NH_3, SO_2 . Das schwefligsaure Aldehydammoniak bildet kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln und entwickelt mit stärkeren Säuren schweflige Säure, mit Kalk erhitzt Dimethylamin. Das schwefligsaure Aldehydammoniak ist isomer mit Taurin.

Schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak.

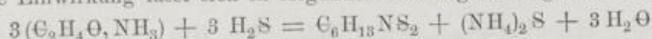
Das Aldehyd-Ammoniak liefert bei der Einwirkung verschiedener Agentien mehrere interessante Producte.

Umsetzungsproducte des Aldehyds und Aldehyd-Ammoniaks.

Behandelt man Aldehyd-Ammoniak mit Schwefelwasserstoff, so erhält man

Thialdin: $C_6H_{13}NS_2$.

Die Einwirkung lässt sich in folgender Formelgleichung ausdrücken:



Das Thialdin: farblose, glänzende, bei $42^{\circ}C$. 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.

Thialdin.

Durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf Aldehyd-Ammoniak erhält man ein dem Thialdin in allen Beziehungen analoges Selenaldin; durch Behandlung des Aldehyd-Ammoniaks endlich mit Kohlensulfid das Carbothialdin: $C_6H_{10}N_2S_2$, ebenfalls eine krystallisirte Verbindung von schwach basischem Charakter.

Carbothialdin.

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: $C_9H_{12}N_4$, farblose, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln, die beim Erhitzen mit Säuren Blausäure, mit Alkalien Ammoniak entwickeln.

Hydrocyanaldin.

Bei der Behandlung mit Chlorgas geht der Aldehyd in Acetylchlorid, C_2H_3OCl , bei der Einwirkung von Phosphorchlorid in Aethylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, bei der Einwirkung von Carbonylchlorid in Chloraceten, C_2H_3Cl , über.

Der Aldehyd vereinigt sich direct mit Acetylchlorid und mit Essigsäure-Anhydrid zu den Verbindungen $C_2H_4O \cdot C_2H_3OCl$ und $C_2H_4O \cdot C_4H_6O_3$. Ueber die Constitution dieser sonderbaren Verbindungen fehlen sichere Anhaltspunkte, wie denn überhaupt der Aldehyd in seinem chemischen Verhalten noch vieles Räthselhafte und den gewöhnlichen Anschauungen scheinbar Widersprechendes darbietet.

Bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Aldehyd bildet sich ein Körper, der mit Wasser zusammengebracht in Aethylhydrür und

218 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Acetal. Acetal, $C_6H_{14}O_2$, zerfällt. Diese Verbindung ist ein farbloses, ätherisch riechendes Liquidum von 0,82 specif. Gew. und bei $105^{\circ} C.$ siedend. In Wasser ist es wenig löslich, leicht aber in Alkohol und Aether. In Berührung mit Platinmohr und Luft geht es in Aldehyd über: $C_6H_{14}O_2 - 2H + O = 3(C_2H_4O)$. Beim Erhitzen mit Essigsäure auf $200^{\circ} C.$ verwandelt es sich in Essigäther und Aldehyd: $C_6H_{14}O_2 + 2(C_2H_4O_2) = 2(C_4H_8O_2) + C_2H_4O + H_2O$.

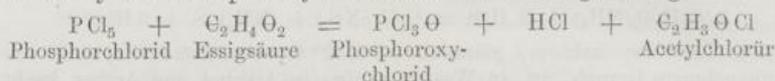
Acetal bildet sich auch durch Oxydation des Weingeistes im Sauerstoffgase unter Mitwirkung von Platinmohr, als Nebenproduct bei der Oxydation des Weingeistes durch chromsaures Kali oder Braunstein und Schwefelsäure, bei der Einwirkung des Chlorwasserstoffgases auf Aldehyd und Behandlung des gechlorten Productes mit Natriumäthylat und endlich bei dem Erwärmen eines Gemisches von Aldehyd und Alkohol in zugeschmolzenen Röhren.

Uebertragung des Acetyls in das Molekül des Chlor- und Bromwasserstoffs.

Acetylchlorür. Chloracetyl: C_2H_3OCl oder $\left. \begin{matrix} C_2H_3O' \\ Cl \end{matrix} \right\}$.

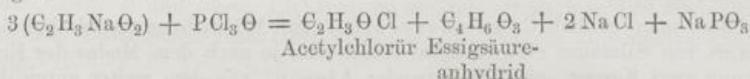
Acetylchlorür

Lässt man Phosphorchlorid auf Essigsäure einwirken, so entstehen Chloracetyl und Phosphoroxychlorid nach der Formelgleichung



Farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von 1,125 specif. Gew. und $55^{\circ} C.$ 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.

Besser stellt man es durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf essigsäures Natron dar:



Es wird bei dieser Reaction gleichzeitig Essigsäureanhydrid gebildet und es bleibt Chlornatrium und metaphosphorsaures Natron im Rückstande.

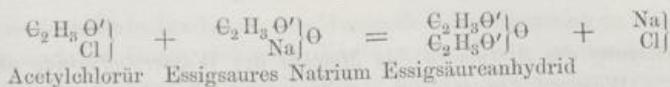
Acetylbromür.

Auch ein Acetylbromür, $\left. \begin{matrix} C_2H_3O' \\ Br \end{matrix} \right\}$, ist dargestellt. Es verhält sich dem Chlorür analog.

Uebertragung des Acetyls in das Molekül der Essigsäure.

Essigsäureanhydrid: $\left. \begin{matrix} C_2H_3O' \\ C_2H_3O' \end{matrix} \right\} O$.

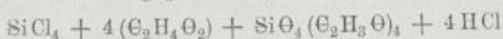
Lässt man Acetylchlorür auf essigsäures Natrium einwirken, so scheidet sich Chlornatrium aus und es entsteht Essigsäureanhydrid nach der Formelgleichung:



Wasserhelle Flüssigkeit von 1,073 specif. Gew. und 137,5° C. Siedepunkt. Essigsäureanhydrid. Riecht der Essigsäure ähnlich, aber mischt sich nicht mit Wasser, wird jedoch dadurch allmählich in Essigsäure verwandelt. Verbindet sich nicht mit Basen, ist daher ebenso wenig, wie die anorganischen Anhydride, eine Säure. Mit Ammoniak behandelt, liefert es Acetamid.

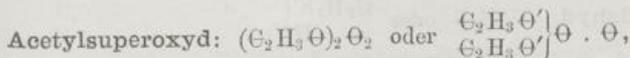
Auch durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf essigsäures Natron, so wie bei der Einwirkung von Acetylchlorür auf wasserfreien Baryt in zugeschmolzenen Glasröhren erhält man Essigsäureanhydrid.

Durch Einwirkung von Siliciumchlorid auf Essigsäure, oder auf Essigsäureanhydrid wurde in neuester Zeit ein Körper dargestellt, den man als ein intermediäres Anhydrid von Kieselsäure und Essigsäure betrachten kann. Seine Formel ist $\text{SiO}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4$ und seine Bildung erfolgt nach der Umsetzungsleichung: Intermediäres Kiesel-, Essigsäureanhydrid.

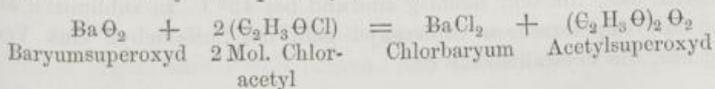


Weisse krystallinische Masse, welche an der Luft sehr rasch Wasser anzieht; mit demselben vermischt zersetzt es sich unter starker Wärmeentwicklung in gallertige Kieselsäure und Essigsäure. Bei gewöhnlichem Luftdruck zersetzt sich dieses Anhydrid zwischen 160 und 170°, im luftverdünnten Raume destillirt es unzersetzt als eine bei 110° schmelzende Masse. Alkohol zersetzt es in Essigäther und gallertige Kieselsäure, in Aether löst es sich in der Wärme und krystallisirt aus der Lösung beim Erkalten. Ammoniak verwandelt es in Acetamid und Kieselsäure.

Uebertragung des Acetyls in das Molekül des Wasserstoff-superoxydes.



eine dem Wasserstoffsuperoxyde analoge Verbindung, welche man als H_2O auffassen kann, in welchem der Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist. In der That erhält man diesen Körper durch Behandlung von Acetylchlorür mit Barymsuperoxyd nach der Formelgleichung:



Zähe Flüssigkeit von stechendem Geschmack, beim Erwärmen unter Zertrümmerung der Gefässe explodirend. Sie wirkt als energisches Oxydationsmittel und verhält sich überhaupt den Hyperoxyden der Metalle vielfach analog. Mit Barytwasser zerfällt sie in Barymsuperoxyd und essigsauren Baryt.

Uebertragung des Acetyls in das Molekül des Wasserstoffsulfids und Wasserstoffsupsulfids. Sulfoderivate des Acetyls.

Thiacetsäure: $C_2H_4\Theta S$ oder $C_2H_3\Theta' \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\} S$.

Thiacet-
säure.

Man erhält diese Säure bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Essigsäure als eine farblose, bei etwa 93° C. siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem, gleichzeitig an Schwefelwasserstoff und Essigsäure erinnerndem Geruch. Giebt mit Metallen Salze, von welchen das Bleisalz in Wasser und Alkohol löslich ist. Von Salpetersäure wird die Thiacetsäure unter Explosion zersetzt.

Auch das Thiacetsäureanhydrid, $C_2H_3\Theta' \left. \begin{array}{l} C_2H_3\Theta' \\ \end{array} \right\} S$,

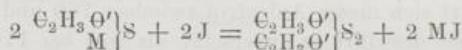
und Thiacetsäure-Aethyläther, $C_2H_3\Theta' \left. \begin{array}{l} C_2H_5\Theta' \\ \end{array} \right\} S$,

sind dargestellt.

Acetylpersulfid: $(C_2H_3\Theta)_2S_2$ oder $C_2H_3\Theta' \left. \begin{array}{l} C_2H_3\Theta' \\ \end{array} \right\} S \cdot S$,

Acetyl-
persulfid.

bildet sich bei der Einwirkung von Jod auf thiacetsäure Salze, wenn M ein einwerthiges Metall bedeutet nach der Gleichung:



Wohl ausgebildete, farblose, etwas hepatisch riechende Krystalle, bei + 20° C. schmelzend, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Mit Wasser erhitzt, zersetzt es sich in Schwefel und Thiacetsäure. Auch beim Erhitzen für sich zersetzt es sich unter Bildung von Thiacetsäure. Salpetersäure verwandelt es in Essigsäure und Schwefelsäure.

Sulfaldehyd. C_2H_4S oder $C_2H_3S' \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\}$.

Sulfaldehyd.

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.

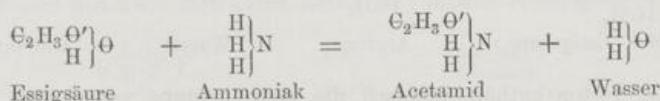
Sie stellt weisse, lauchartig riechende, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln dar, die sehr flüchtig sind und bei 45° C. zu sublimiren anfangen. Mit salpetersaurem Silberoxyd geht das Sulfaldehyd eine Verbindung ein, die krystallisirbar ist.

Uebertragung des Acetyls in das Molekül des Ammoniaks.

Acetamid: $C_2H_3\Theta' \left. \begin{array}{l} \\ H \\ H \end{array} \right\} N$ oder $\left(\begin{array}{l} C_2H_3 \\ C\Theta NH_2 \end{array} \right)$.

So wie die Alkoholradicale den Wasserstoff im Ammoniak zu substituiren Acetamid. fähig sind, so lassen sich auch die Säureradicalc in das Molekül des Ammoniaks übertragen und liefern so die als Amide bezeichneten Verbindungen.

Behandelt man Essigsäure mit Ammoniakgas unter guter Abkühlung, so bildet sich Acetamid nach folgender Formelgleichung:

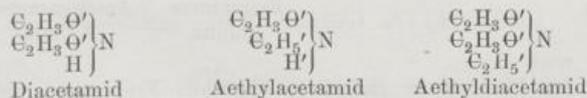


Das Acetamid stellt farblose, lange Krystallnadeln dar, welche bei 79° C. schmelzen und bei 221° C. sieden. In Wasser und Alkohol ist das Acetamid sehr leicht löslich, weniger in Aether. Beim Kochen mit Säuren und Alkalien verwandelt es sich sehr rasch in Essigsäure und Ammoniak.

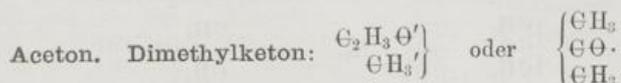
Das Acetamid kann sich ebensowohl mit Basen als auch mit Säuren vereinigen. Diese Verbindungen haben aber kein besonderes Interesse. Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, geht das Acetamid in Cyanmethyl (Acetonitril) über: $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON} - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_3\text{N}$.

Man erhält das Acetamid ausserdem durch Erhitzen von essigsauerm Ammoniak, wobei, was über 190° C. übergeht, schon fast reines Acetamid ist: $\text{C}_2\text{H}_3(\text{NH}_4)\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{ON}$, durch Destillation eines Gemenges gleicher Moleküle essigsaueren Natrons und Salmiak: $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{ON} + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$; endlich durch Einwirkung von Ammoniak auf Essigäther (mehrere Monate). Bildung desselben.

Auch secundäre und gemischte Acetamide sind dargestellt:



Weitere Essigsäure-Derivate.

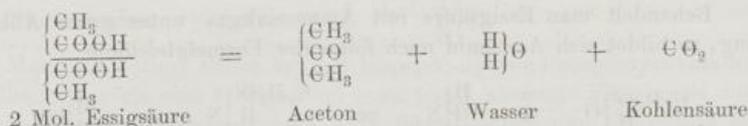


Das Aceton ist der Repräsentant der sogenannten Ketone, eine Aceton. Gruppe organischer Verbindungen, deren allgemeiner Charakter bereits Seite 88 erörtert wurde.

Wie obige Formel zeigt, kann es als Aldehyd betrachtet werden, in welchem der typische Wasserstoff durch Methyl vertreten ist, oder aber es enthält zwei Methyle mit Carbonyl verbunden. Seine Bildungsweisen sind sehr mannigfach. Diejenige aber, welche der aller übrigen

222 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Ketone analog ist, ist die der trockenen Destillation essigsaurer Salze, oder wenn die Dämpfe der Essigsäure durch eine rothglühende Röhre geleitet werden. Die Bildung des Acetons erfolgt in beiden Fällen nach der Gleichung:

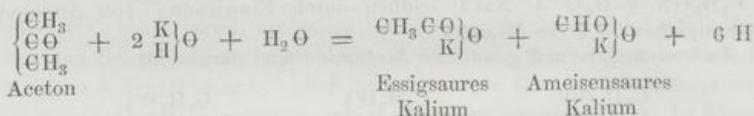


Das Aceton enthält demnach die Methylgruppe von 2 Mol. Essigsäure und eine Carbonylgruppe aus selbem, während die andere als Kohlensäure austritt.

Eigen-
schaften.

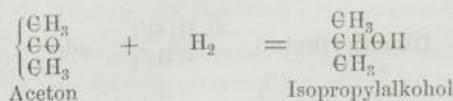
Das Aceton ist ein dünnflüssiges, wasserklares Liquidum von erfrischend angenehmem Geruch, 0,814 specif. Gew. und 56° C. Siedepunkt. Es mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen und ist brennbar. An der Luft und durch Einwirkung von Alkalien verdichtet es sich zu einem Harze, 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.

Mit Kalikalk geglüht, verwandelt sich das Aceton in essigsäures und ameisensaures Kali:



Bei der Elektrolyse liefert es ebenfalls Essigsäure und Ameisensäure.

Bei der Behandlung mit Natriumamalgam geht es unter Aufnahme von 2 H in Isopropylalkohol über:



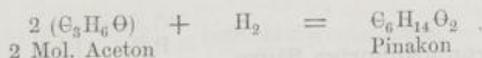
Derselbe geht bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln wieder in Aceton über. Vgl. S. 175. Bei fortgesetzter Oxydation aber liefert letzteres wieder Essigsäure und Ameisensäure.

Dibrom-
aceton.

Mit Brom verbindet sich das Aceton direct zu dem leicht zersetz-
baren Dibromaceton, welches mit Silberoxyd behandelt, zunächst in
Propionylbromür übergeht, dann aber unter gleichzeitiger Einwirkung

von Silberoxyd und Wasser Propionsäure liefert. Ausserdem werden dabei Acrylverbindungen gebildet.

Das Aceton, wie die Ketone überhaupt, zeigt grosse Neigung sich zu polymerisiren. So wird bei der Behandlung mit Wasserstoff in *statu nascendi* neben Isopropylalkohol auch das sogenannte Pinakon: $C_6H_{14}O_2$, erzeugt. Die Bildung dieses Körpers erfolgt indem zwei Atome Wasserstoff sich mit zwei Molekülen Keton zu Pinakon vereinigen:



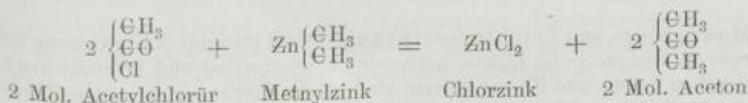
Das Pinakon bildet eine flüssige und eine feste Modification, ferner verschiedene Hydrate und wird durch oxydirende Agentien wieder in Aceton zurückverwandelt.

Bei der Einwirkung concentrirter Säuren auf Aceton vereinigen sich ebenfalls mehrere Moleküle des letzteren unter Austritt von Wasser zu condensirten Verbindungen, welche natürlich kohlen- und wasserstoffreicher sind. Solche Verbindungen sind das sogenannte Mesityloxyd: $C_9H_{10}O$, und das Phoron: $C_9H_{14}O$.

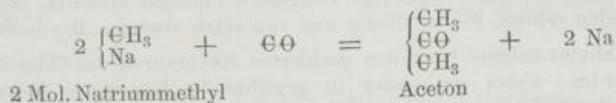
Ausser den Eingangs erwähnten Bildungsweisen des Acetons sind noch nachstehende anzuführen:

Aceton erhält man durch Oxydation des Isopropylalkohols mittelst chromsaurem Kalium und Schwefelsäure, — bei der Behandlung von Brompropylen mit essigsaurem Quecksilberoxyd und Essigsäure nach der Formelgleichung: $C_3H_5Br + C_2H_3HgO_2 + H_2O = HgBr + C_2H_4O_2 + C_2H_6O$, sodann auf synthetischem Wege:

a) bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Chloracetyl:



b) wenn Natriummethyl auf Kohlenoxyd einwirkt:



endlich entsteht Aceton bei der Behandlung von Chloraceten, C_2H_3Cl , mit Natriummethylat: $C_2H_3Cl + CH_3NaO = NaCl + C_2H_6O$, sodann bei der trockenen Destillation des Zuckers, Holzes (es ist im rohen Holzgeist enthalten), der Weinsäure, Citronensäure und anderer stickstoffreicher Stoffe mehr. Es wird auch in erheblicher Menge bei der fabrikmässigen Darstellung des Anilins als Nebenproduct gewonnen.

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

Acetylverbindungen der phosphorigen und Phosphorsäuren.

Acetopyrophosphorige und Acetopyrophosphorsäure. Acetylverbindungen eigenthümlicher Art sind diejenigen, welche durch Einwirkung von Acetylchlorür auf phosphorige Säure erhalten werden: die

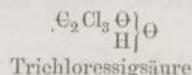
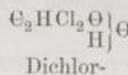
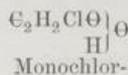
Acetopyrophosphorige Säure, $(\overset{\text{P}_2'''}{\text{C}_2\text{H}_3\text{O}'}\text{H}_3)\Theta_5$, eine weisse, krystallinische Masse und die

Acetopyrophosphorsäure, $(\overset{\text{P}_2\Theta_2^{\text{VI}}}{\text{C}_2\text{H}_3\text{O}'}\text{H}_3)\Theta_6$, welche durch Oxydation der ersteren entsteht.

In beiden Verbindungen erscheint der typische Wasserstoff der Säuren durch Acetyl ersetzt.

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



Monochlor- und Trichloressigsäure.

Monochlor- und Trichloressigsäure erhält man durch Einwirkung von Chlorgas auf Essigsäure im Lichte, 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. Dichloressigsäure dagegen entsteht, wenn man in mit Jod vermischte wässrige Essigsäure Chlorgas einleitet, während man zum Sieden erhitzt. Sie ist flüssig und von stark ätzender Beschaffenheit.

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 Amidoessigsäure (Glycin) und Ammoniak um, und es beruht auf diesem Verhalten eine Methode der künstlichen Darstellung des Glycins (s. w. u.). Daneben bilden sich aber noch Diglycol- und Triglycolamidsäure. Von allen diesen Verbindungen wird weiter unten die Rede sein. Beim Erwärmen mit überschüssigen Alkalien verwandelt sie sich in Glycolsäure, während das Chlor als Chlor- metall austritt.

Ganz ähnlich wie die gechlorten Essigsäuren verhalten sich die gebromten, nämlich Monobrom- Dibrom- Tribromessigsäure. Auch Mono- und Dijodessigsäure sind dargestellt. Sie sind beide krystallisirbar und bilden sich nicht bei der directen Einwirkung von Jod auf Essigsäure, sondern bei der Behandlung von Mono- und Dibromessigäther mit Jodkalium.

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

Trichloraldehyd, $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}'\text{H}$, betrachtet werden kann; es ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von durchdringend unangenehm, die Nerven angreifendem Geruch und kaustischem 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. Beim Aufbewahren in verschlossenen Gefäßen verwandelt sich das Chloral in eine unlösliche Modification, welche durch Erhitzen auf 180°C . wieder in gewöhnliches Chloral übergeht.

Chloral
oder Tri-
chloraldehyd.

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

Auch ein Tribromaldehyd ist dargestellt.

Von gechlorten Substitutionsproducten der Acetylreihe sind ferner dargestellt:

Monochloraceton . . .	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}\text{O}$
Dichloraceton	$\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$
Trichloraceton	$\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}$
Tetrachloraceton . . .	$\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O}$
Pentachloraceton . . .	$\text{C}_3\text{HCl}_5\text{O}$
Perchloraceton	$\text{C}_3\text{Cl}_6\text{O}$

Weitere
Substitu-
tionsderi-
vate der
Acetylver-
bindungen.

Nur die drei ersten Substitutionsproducte erhält man durch Einwirkung von Chlor auf Aceton, Tetrachloraceton entsteht bei der Behandlung von Methylalkohol mit Chlorgas und die letzten Glieder der Reihe erhält man bei der Einwirkung von chloresurem Kali und Salzsäure auf Chinasäure, Citronensäure, Gallussäure, Catechusäure, Salicylsäure, Albumin u. a.

Weiterhin sind dargestellt:

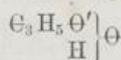
Trichloracetylchlorür, Trichloracetamid, Trichloracetylphosphin.

Propionylverbindungen.

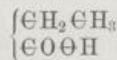
Radical Propionyl: $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}'$ oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}'$.

Die wichtigeren Verbindungen dieses Radicals sind nachstehende:

Propionsäure.



Typenformel.



Structurformel.

Propion-
säure.

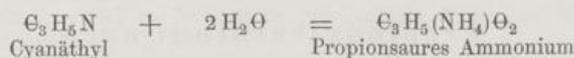
Die Propionsäure ist eine wasserhelle, eigenthümlich penetrant riechende, stark sauer und ätzend schmeckende Flüssigkeit, die in niedriger Temperatur krystallinisch erstarrt, bei 138° bis 140° C. siedet und bei 25° C. ein spezifisches Gewicht von 0,991 zeigt. Sie mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether,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

Bildung.

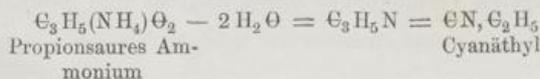
Die Propionsäure ist bis jetzt als Bestandtheil pflanzlicher oder thierischer Organismen noch nicht mit voller Sicherheit aufgefunden, sie scheint übrigens die Buttersäure bei ihrem Auftreten in thierischen Säften und Mineralwässern zu begleiten. Ihre Bildungsweisen sind sehr mannigfaltig. Sie bildet sich durch Oxydation des ihr zugehörigen Propylalkohols, bei der Oxydation der Albuminate durch Braunstein, oder durch 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 Oxydation und der Gährung des Glycerins unter Vermittelung von Hefe, bei der Gährung des Zuckers unter gewissen Umständen, 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, beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Kalkhydrat, bei der Behandlung von Acrylsäure mit Natriumamalgam ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$), bei der Behandlung von Milchsäure mit Jodwasserstoffsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + 2\text{HJ} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{J}$, der Aethylmilchsäure mit Jodwasserstoffsäure, aus Glycerinsäure bei der Behandlung mit Jodphosphor, endlich auch noch auf mehrfache andere Weise, immer aber gemengt mit anderen Säuren der Reihe, welche die Propionsäure begleiten.

Darstellung.

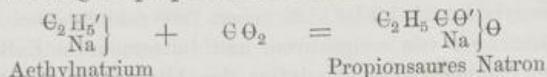
Rein erhält man sie durch Einwirkung von Kali auf Cyanäthyl, wobei dasselbe das Nitril der Propionsäure, unter Aufnahme von 2 Molekülen Wasser in propionsaures Ammonium verwandelt wird:



während andererseits das propionsaure Ammonium 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.

So wie die Bildung derselben aus Natriumessigäther und Jodmethyl, wobei methylessigsäures Aethyl, d. h. propionsaures Aethyl erzeugt wird. Vgl. S. 214.

Propionsaure Salze. Dieselben sind krystallisirbar und in Wasser meist leicht löslich, nur das Silbersalz 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.

Der propionsaure Baryt krystallisirt in rhombischen Säulen mit 1 Mol. Krystallwasser und ist in Wasser löslich.

Das propionsaure Silber, $\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5\Theta' \\ \text{Ag}' \end{array} \Theta$, bildet kleine Nadeln, die beim Erhitzen theilweise unter Bräunung reducirt werden.

Zusammengesetzte Aether der Propionsäure.

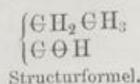
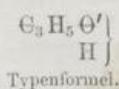
Propionsaures Aethyl, $\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5\Theta' \\ \text{C}_2\text{H}_5' \end{array} \Theta$, öartiges, auf Wasser schwimmendes Liquidum von angenehmem Obstgeruch, siedet bei 100° C.

Wird bei der Destillation von propionsauren Salzen mit Weingeist und Schwefelsäure, sowie bei der Einwirkung von Natriumessigäther auf Jodmethyl erhalten. Durch wässriges Ammoniak wird dieser zusammengesetzte Aether nach längerer Zeit in Propionamid verwandelt.

Propionsaures Amyl, $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\Theta' \\ \text{C}_5\text{H}_{11}' \end{array} \Theta$, nach Ananas riechende, in Wasser wenig lösliche, bei ungefähr 155° C. siedende Flüssigkeit.

Wird bei der Destillation eines Gemenges von amylschwefelsaurem und propionsaurem Kali erhalten.

Propionylhydrür, Propylaldehyd.



Dieser Aldehyd ist noch sehr wenig studirt, so wie er bisher gewonnen wurde, stellt er eine ätherisch riechende Flüssigkeit dar, die

bei 54° und 63° C. siedet, in Wasser löslich ist, an der Luft rasch saure Reaction annimmt und mit Silberoxyd und Wasser erhitzt, unter Bildung eines schönen Silberspiegels propionsaures Silber liefert. Specif. Gewicht bei 0° 0,8284.

Der Propylaldehyd bildet sich neben Butyraldehyd bei der Destillation eines Gemenges von essigsauerm und buttersauerm Kalk; auch soll er unter den Producten der Oxydation der Albuminate durch Braunstein und Schwefelsäure enthalten sein.

Propylal. Das bei der trockenen Destillation einiger propionsaurer Salze neben Propionon gebildete Propylal ist mit Propylaldehyd isomer.

Von sonstigen Verbindungen des Radicals Propionyl sind dargestellt:

Weitere
Propionyl-
verbin-
dungen.

Propionylchlorür: $\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5\text{O}' \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$, **Propionamid:** $\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5\text{O}' \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$

Propionsäureanhydrid: $\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5\text{O}' \\ \text{C}_3\text{H}_5\text{O}' \end{array} \right\} \Theta$ und das Keton:

Propionon: $\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5\text{O}' \\ \text{C}_2\text{H}_5' \end{array} \right\}$ oder $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}\Theta \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$
(Diäthylketon)

Propionon. Das Keton der Propionsäure wird bei der trockenen Destillation von propionsauerm 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.

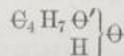
Von Substitutionsderivaten sind Nitropropionsäure, Chlorpropionsäure, Jodpropionsäure und Mono- und Dibrompropionsäure dargestellt. Monopropionsäure verwandelt sich bei der Behandlung mit Silberoxyd und Wasser in Milchsäure (siehe diese), Jodpropionsäure liefert bei gewissen Zersetzungen Acrylsäure.

Butyrylverbindungen.

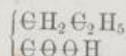
Radical Butyryl: $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}'$ oder $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}\Theta'$.

Butyrylsäure.

Syn. Buttersäure.



Typenformel.



Structurformel.

Buttersäure. Die Buttersäure ist eine öartige, farblose, penetrant nach ranziger Butter riechende, stark sauer und ätzend schmeckende Flüssigkeit von 0,97 specif. Gewicht 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 wässerigen Lösung durch Salze in Gestalt einer Oelschicht wieder abgeschieden.

Die Buttersäure ist vor allem das Oxydationsproduct des ihr zugehörigen (normalen) Butylalkohols, ist aber auch als Bestandtheil des thierischen Organismus, theils frei, theils an Basen gebunden aufgefunden, so findet sie sich frei im Scheweisse, zuweilen in den Magencontentis und in dem übelriechenden Saft, 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 und der *Gingko biloba*, 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 Tabacks (buttersaures Ammoniak ist ein Bestandtheil des Tabacksaftes), bei der Oxydation der Albuminate durch Braunstein und Schwefelsäure, bei der Fäulniss dieser Stoffe sowie des Leims, Leders, bei der Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure, bei der Behandlung der Crotonsäure, $C_4H_6O_2$, mit Wasserstoff *in statu nascendi*: $C_4H_6O_2 + 2H = C_4H_8O_2$, und auf andere Weise mehr.

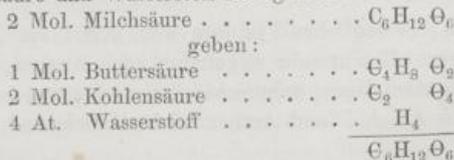
Bildung und Vorkommen.

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.

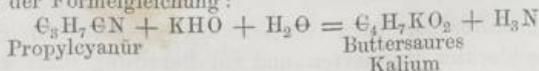
Darstellung.

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:

Buttersäuregährung.



Man erhält endlich Buttersäure durch Kochen von Propylcyanür mit Kalilauge nach der Formelgleichung:



Buttersaure Salze.

Buttersaure 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 kohlenaure Salze und Butyron. Alle Salze der Buttersäure sind in Wasser mehr oder weniger löslich, einige lösen sich auch in Weingeist.

Buttersaurer Baryt.

Der buttersaure Baryt, $\left. \begin{matrix} C_4H_7O' \\ Ba \end{matrix} \right\} \Theta$, oder richtiger: $\left. \begin{matrix} C_4H_7O' \\ Ba'' \end{matrix} \right\} \Theta$, krystallisirt mit 1 oder 2 Mol. Krystallwasser in perglänzenden, in Wasser und Weingeist löslichen Blättchen. Auf Wasser geworfen, rotiren die Krystalle ähnlich dem Campher, bis sie gelöst sind.

Buttersaures Silber.

Das buttersaure Silber, $\left. \begin{matrix} C_4H_7O' \\ Ag \end{matrix} \right\} \Theta$, stellt in heissem Wasser lösliche, am Lichte sich schwärzende, glänzende Blättchen dar.

Butteressigsäure.

Buttersaure und essigsäure Salze vermischt, krystallisiren aus Lösungen zu gleichen Molecülen zu den butteressigsäuren Salzen, die den propionsäuren Salzen isomer sind. Man hat darin eine eigenthümliche Säure: die Butteressigsäure, angenommen.

Aether der Buttersäure.

Zusammengesetzte Aether der Buttersäure.

Buttersaures Methyl.

Buttersaures Methyl: $\left. \begin{matrix} C_4H_7O' \\ C_2H_5' \end{matrix} \right\} \Theta$.

Wasserhelle Flüssigkeit von 1,029 specif. Gew. und 102° C. Siedepunkt, von Reinetten ähnlichem, angenehmem 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.

Buttersaures Aethyl.

Buttersaures Aethyl: $\left. \begin{matrix} C_4H_7O' \\ C_2H_5' \end{matrix} \right\} \Theta$.

Buttersaures Aethyloxyd, Buttersäure-Aethyläther. Buttersäureäther.

Wasserhelles, bewegliches Fluidum von 0,901 specif. Gewicht 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 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.
Essenz
tersäur
Confitu
kes, de
ten edl
Arom

Ma
den gle
scheide
tion üb
strie st
die erh
mit ein
versetz
stellte
äther,
beeintr

B
ist no
chende
löslich
W
alkoho

73° b
hol un
bei G
mit K
einer

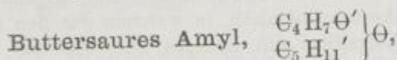
ser w
flücht
Acety
D
stein
sich i
oxyd,
saure

Rums. Unter dem Namen Ananas - Oel (*pine apple oil*) kommt 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 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.

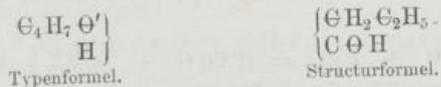


ist noch wenig gekannt. Sehr angenehm nach Aepfeln und Birnen riechende, bei 176° C. siedende Flüssigkeit. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Buttersaures Amyl.

Wird durch Destillation eines Gemisches von buttersaurem Natron, Amylalkohol und Schwefelsäure gewonnen.

Butyraldehyd. Butyrylhydrür.



Aetherisch riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, zwischen 73° bis 77° 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

Butyraldehyd.

Butyraldehyd - Ammoniak: $C_4H_8O.NH_3 + 5H_2O$, 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).

Butyraldehyd-Ammoniak.

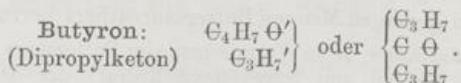
Das Butyraldehyd wurde bei der Oxydation der Albuminate durch Braunstein und Schwefelsäure, neben vielen anderen Producten gewonnen und bildet sich in geringer Menge auch bei der Behandlung des Leucins mit Bleisuperoxyd, sowie bei der Destillation eines Gemenges von essigsaurem und buttersaurem Kalk (neben Propylaldehyd).

232 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Bei der trockenen Destillation des buttersauren Kalks bildet sich neben Butyron und anderen Producten das mit dem Butyraldehyd isomere

Butyral.

Es verhält sich vollkommen wie ein Aldehyd und unterscheidet sich von dem bei der Oxydation der Albuminate erhaltenen Aldehyd nur durch einen höheren Siedepunkt; auch soll es sich mit Ammoniak nicht verbinden, wohl aber mit sauren schwefligsauren Alkalien.

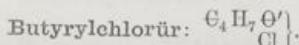


Butyron.

Farbloses Fluidum von durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack, bei 138° C. siedend, von 0,83 specif. Gewicht. 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.

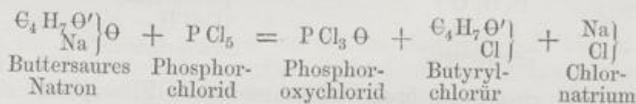
Gemischte Acetone.

Man erhält das Butyron durch Behandlung des Diäthylcarboketonsäureäthers mit alkoholischer Kalilauge, so wie bei der trocknen 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



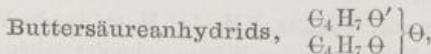
Butyrylchloride.

Erhält man durch Destillation von Phosphorchlorid mit buttersaurem Natron:



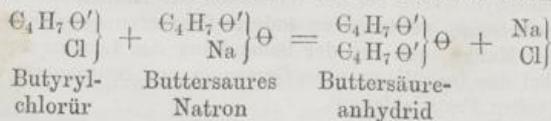
als eine schwere, an der Luft rauchende, nach Salzsäure und Buttersäure riechende Flüssigkeit, die bei 95° C. siedet und durch Wasser sogleich in Buttersäure und Salzsäure zerlegt wird.

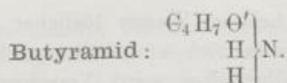
Das Butyrylchlorür ist der Ausgangspunkt für die Darstellung des



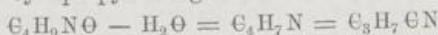
Buttersäureanhydrid.

einer farblosen, bei 190° C. siedenden Flüssigkeit von 0,978 specif. Gew., welche mit Wasser nicht mischbar ist. Man erhält es durch Einwirkung von Butyrylchlorür auf buttersaures Natrium nach der Formelgleichung:





Farblose Krystallblätter von süßem, hintennach bitterlichem Geschmack, 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 giebt damit ebenfalls Cyanpropyl, Phosphoroxchlorid und Salzsäure.

Das Butyramid giebt mit Quecksilber eine krystallisirende Verbindung.

Das Butyramid bildet sich bei längerer Einwirkung von Ammoniak auf buttersaures Aethyl.

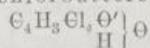
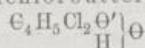
Ausserdem ist eine **Thiobuttersäure**, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_7\text{O}' \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{S}$, dargestellt.

Thiobuttersäure.

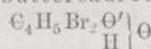
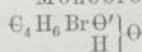
Von Substitutionsderivaten der Butyrylreihe sind mehrere brom- und chlorhaltige dargestellt. So

Substitutionsderivate des Butyryls.

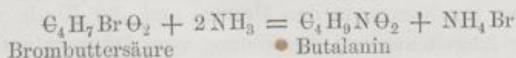
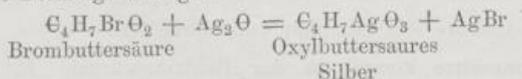
Dichlorbuttersäure und Tetrachlorbuttersäure:



Monobrom- und Dibrombuttersäure:



Monobrombuttersäure mit Silberoxyd behandelt giebt Butylactinsäure oder eine damit isomere Säure (Oxybuttersäure) — mit Ammoniak gekocht Amidobuttersäure (Butalanin). Diese beiden Umsetzungen erläutern nachstehende Formelgleichungen:



Isobuttersäure: wahrscheinlich $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}\Theta\Theta\text{H} \end{array} \right.$.

Diese der Buttersäure isomere, ihr aber auch ausserordentlich ähnliche Säure entsteht aus dem Isopropylcyanür auf analoge Weise, wie die gewöhnliche Buttersäure aus Propylcyanür, nämlich durch Behandlung mit Kalilauge; wahrscheinlich damit identisch ist ferner die durch Einwirkung von Jodmethyl auf Dinatriumessigäther entstehende Dimethylessigsäure (vergl. S. 214).

Isobuttersäure.

Die Isobuttersäure besitzt einen weniger unangenehmen und haften Geruch wie die normale Buttersäure, siedet bei 153° C. und giebt Derivate, welche einen durchschnittlich niedrigeren Siedpunkt zeigen, wie jene der Buttersäure. Ihr specif. Gewicht ist 0,96 bei 0°.

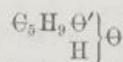
Das isobuttersaure Calcium ist in heissem Wasser löslicher wie in kaltem, während das buttersaure Calcium sich umgekehrt verhält. Auch die Krystallform dieses und des Silbersalzes zeigt Verschiedenheiten.

Valerylverbindungen.

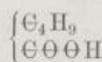
Radical Valeryl: C_5H_9O' oder C_4H_9CO' .

Valerylsäure.

Syn. Valeriansäure, Baldriansäure.



Typenformel.



Structurformel.

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 $175^\circ C.$ und hat ein specifisches Gewicht von 0,96, sie schwimmt daher auf Wasser, mit dem sie sich nur schwierig mischt. Sie bedarf nämlich 30 Theile Wasser zur Auflösung, mit weniger Wasser geschüttelt, scheidet sie sich alsbald als ölige Schicht wieder ab. Die so mit Wasser geschüttelte Säure enthält aber noch 1 Mol. Wasser und besitzt daher die Formel: $C_5H_{10}O_2 + H_2O$. Mit Alkohol und Aether mischt sich die Valeriansäure in allen Verhältnissen. Ihr Dampf ist brennbar.

Die Valeriansäure löst Campher und Harze auf.

Vorkommen und Bildung.

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 Oroselinum* u. s. w., im Oel mehrerer Delphinarten, namentlich *Delphinus globiceps* und im Käse, insbesondere im gefaulten vor. Ihre Bildungsweisen sind ähnliche wie die der Buttersäure. Als die dem Amylalkohol 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.

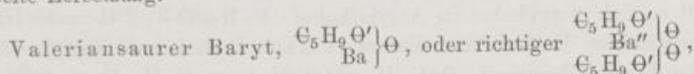
Darstellung.

Die beste Methode ihrer Darstellung besteht darin, Amylalkohol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu destilliren. Das Destillat enthält freie

Valeriansäure, 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.

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 Valeriansäure, das Kalk- und Barytsalz geben Valeron.

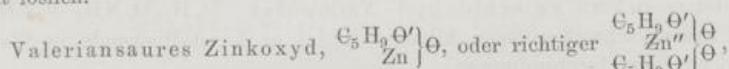
Man erhält die valeriansauren Salze durch Sättigen der betreffenden Basen, oder ihrer kohlsauren Verbindungen mit freier Valeriansäure oder durch doppelte Zersetzung.



krystallisirt in glänzenden, leicht zerreiblichen Säulen und ist in Wasser leicht löslich.

Valeriansaure Salze.

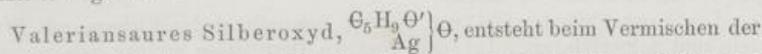
Valeriansaurer Baryt.



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.

Valeriansaures Zinkoxyd.

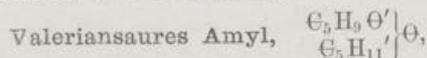
Das valeriansaure Zinkoxyd ist officinell.



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.

Valeriansaures Silberoxyd.

Von den zusammengesetzten Aethern der Valeriansäure verdient besondere Erwähnung:

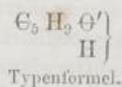


valeriansaures Amyloxyd, Valeriansäure-Amyläther. Bewegliche, durchdringend nach Aepfeln riechende, bei 196° C. siedende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit. Mit Weingeist und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen. Die weingeistige verdünnte Lösung hat einen sehr lieblichen Aepfelgeruch und wird unter dem Namen Apfelöl, *apple-oil*, in der Parfümerie angewandt.

Das valeriansaure Amyl kommt mit Weingeist verdünnt unter dem Namen Apfelöl in den Handel.

Valeralaldehyd.

Syn. Valerylhydrür, Valeral.



Typenformel.



Structurformel.

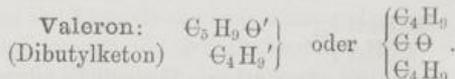
Valeraldehyd.

Farblose, nach Aepfeln, zugleich aber erstickend riechende, brennend schmeckende, bei 97° C. siedende Flüssigkeit von 0,805 specif. Gewicht, 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 Natriumamalgam zusammengebracht verwandelt er sich umgekehrt in Amylalkohol: $\text{C}_5 \text{H}_{10} \Theta + 2 \text{H} = \text{C}_5 \text{H}_{12} \Theta$; mit kaustischem Kalk erhitzt liefert er Amylalkohol und Valeriansäure, nach der Formelgleichung: $2 (\text{C}_5 \text{H}_{10} \Theta) + \text{H}_2 \Theta = \text{C}_5 \text{H}_{10} \Theta_2 + \text{C}_5 \text{H}_{12} \Theta$. Aus Silberlösungen reducirt er metallisches Silber. Mit Ammoniak verbindet er sich zu Valeraldehyd-Ammoniak: $\text{C}_5 \text{H}_{10} \Theta, \text{NH}_3 + 7 \text{H}_2 \Theta$, mit sauren schwefligsauren Alkalien bildet er krystallisirende in Wasser lösliche Doppelverbindungen.

Cyanwasserstoff und Salzsäure verwandeln das Valeraldehyd-Ammoniak in Leucin.

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).

Der Valeraldehyd bildet sich bei der Behandlung des Klebers mit Braunstein und Schwefelsäure, bei der trocknen Destillation einiger valeriansauren Salze 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 Amyl als Nebenproduct gewonnen. Durch Schütteln mit zweifach schwefligsaurem Natron verwandelt man ihn in die schwefligsaure Doppelverbindung, die man durch kohlenensaures Natron zersetzt.



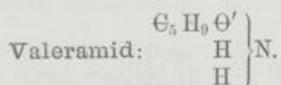
Valeron.

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.

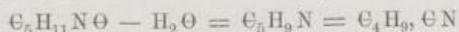
Wird neben Valeral bei der trockenen Destillation eines Gemenges von valeriansaurem Kalk und Kalkhydrat gewonnen.



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.

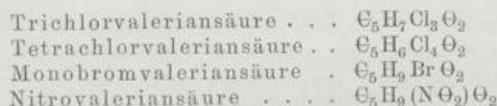


Glänzende, weisse, über 100° C. schmelzende und dann sublimirende Blättchen, in Wasser leicht löslich. Gehen beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in Valeronitril oder Butylecyanür über:



Man erhält das Valeramid durch längere Einwirkung von Ammoniak auf Valeriansäure-Aethyläther.

Von Substitutionsproducten der Valerylreihe sind ausser den nachstehenden:



Substitutionsderivate der Valerylreihe.

weitere nicht dargestellt.

Die Monobromvaleriansäure giebt mit Ammoniak Amidovaleriansäure (Valalanin). Die Umsetzung ist der der Monobrombuttersäure in Amidobuttersäure (vergl. S. 233) völlig analog.

Isovaleriansäuren. Der Valeriansäure isomere Säuren sind bis jetzt mit Sicherheit zwei bekannt. Die Trimethylelessigsäure: $\left. \begin{array}{l} \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{C}\text{O}\text{O}\text{H} \end{array} \right\}$

welche durch Substitution der drei Atome H des Methyls der Essigsäure durch Methyl entsteht und deren Aether durch Behandlung von Trinatriummessigäther mit Jodmethyl erhalten wird (vergl. S. 214) und eine optisch active Valeriansäure, welche aus optisch activem Amylalkohol durch ein Oxydationsgemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure entsteht und den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ablenkt, während die gewöhnliche Valeriansäure optisch unwirksam ist. Die optisch wirksame Säure siedet bei 170° C., während die gewöhnliche bei 175° C.

siedet. Eine dritte Säure, die Isopropylelessigsäure: $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_7) \\ \text{C}\text{O}\text{O}\text{H} \end{array} \right\}$

welche durch Behandlung von Natriummessigäther mit Isopropyljodür und Zerlegung des so gebildeten isopropylelessigsauren Aethyls mit Kali dargestellt wird (vergl. S. 214), scheint mit der gewöhnlichen Valeriansäure identisch zu sein. Alle drei sind aber nur sehr unvollständig gekannt.

Isovaleriansäuren.

Flüssigkeit, sich wie die übrigen Aldehyde verhaltend. Giebt mit Wasserstoff *in statu nascendi* Caproylalkohol: $C_6H_{12}O + 2H = C_6H_{14}O$.

Capronsäureanhydrid: $\left. \begin{matrix} C_6H_{11}O' \\ C_6H_{11}O \end{matrix} \right\} O$, und Capron: $\left. \begin{matrix} C_6H_{12}O' \\ C_5H_{11}' \end{matrix} \right\}$ oder $\left\{ \begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_6O \\ C_5H_{11} \end{matrix} \right.$

sind noch wenig studirt und von keinem weiteren Interesse.

Isocapronsäuren. Eine mit der gewöhnlichen Capronsäure isomere Säure erhält man aus Amylen, C_5H_{10} , welches mit Bromwasserstoff Isoamylbromür liefert. Dieses verwandelt sich mit Cyankalium in Isoamylcyanür, welches seinerseits bei der Behandlung mit Kali Isocapronsäure liefert. Unterscheidet sich durch den Geruch und einige Eigenschaften ihrer Salze von der gewöhnlichen Säure, ist aber noch wenig studirt. Ueber ihre Constitutionsformel lässt sich nichts Bestimmtes aussagen. Isomer der Capronsäure ist ferner die Diäthyllessigsäure, $\left\{ \begin{matrix} CH(C_2H_5)_2 \\ C_2O_2H \end{matrix} \right.$, welche man durch Einwirkung von Jodäthyl auf Dinatriumessigäther als Diäthyllessigsäureäther erhält (vergl. S. 214). Auch ihr Geruch ist verschieden von jenem der gewöhnlichen Säure, sie bildet ferner ein in Wasser leicht lösliches, in feinen Nadeln krystallisirendes Silbersalz, während das gewöhnliche capronsäure Silber in Wasser kaum löslich ist.

Isocapronsäuren.

Ferner ist zu erwähnen, dass die aus Cyanamyl dargestellte Capronsäure die Polarisationsebene nach rechts ablenkt, wenn das Cyanamyl aus optisch activem Amylalkohol bereitet wurde, während, wenn dazu inactiver Amylalkohol diente, auch die Säure inactiv ist. Optisch inactiv ist endlich auch die aus Cocosnussöl dargestellte Capronsäure.

Oenanthylverbindungen.

Radical Oenanthyl: $C_7H_{13}O'$ oder $C_6H_{13}EO'$.

Oenanthylsäure.

$\left. \begin{matrix} C_7H_{13}O' \\ H \end{matrix} \right\} O$
Typenformel.

$\left\{ \begin{matrix} C_6H_{13} \\ C_6O_2H \end{matrix} \right.$
Structurformel.

Farblose, aromatisch riechende ölige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, darauf schwimmend, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Siedet bei $212^\circ C$, wobei aber ein Theil bereits zersetzt wird. Auch in Salpetersäure ist die Oenanthylsäure in der Kälte ohne Zersetzung löslich. Mit Baryt erhitzt, liefert sie Caproylhydrür (Hexylwasserstoff) C_6H_{14} .

Oenanthylsäure.

Die Oenanthylsäure erhält man durch Oxydation des Oenanthols, des Ricinusöls, der Oelsäure, des Wachses und verschiedener Fette mittelst Salpetersäure, sowie beim Schmelzen von Sebacylsäure mit Kalihydrat.

Die oenanthylsauren 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 ande-

Oenanthylsaure Salze.

ren Metalloxyde sind unlöslich in Wasser, aber einige davon löslich in Alkohol. Gleiche Molecüle önanthylsaurer und essigsaurer Kalk geben bei der Destillation Methylönanthon: $C_8H_{16}O$. Die trockenen Salze werden von Wasser schwierig benetzt. Von den zusammengesetzten Aethern des Oenanthyls ist der

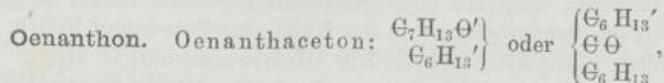
Oenanthyl-
saurer
Aethyl.

Oenanthylsäure-Aethyläther: $\left. \begin{matrix} C_7H_{13}O' \\ C_2H_5' \end{matrix} \right\} O$, zu erwähnen, den man erhält, indem man Chlorwasserstoffgas durch eine alkoholische Lösung von Oenanthylsäure leitet, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali neutralisirt und dann destillirt. Auch durch Behandlung von Natriumessigäther mit Jodamyl wird er erhalten (vgl. S. 214); die Oenanthylsäure ist daher Amylessigsäure, d. h. Essigsäure, in deren Methylgruppe 1 Atom Wasserstoff durch Amyl substituirt ist. Das önanthylsaure Aethyl ist eine angenehm riechende, in der Kälte zu Krystallen erstarrende Flüssigkeit.

Oenanth-
aldehyd.

Oenanthol (Oenanthaldehyd): $\left. \begin{matrix} C_{17}H_{13}O' \\ H \end{matrix} \right\}$ oder $\left\{ \begin{matrix} C_6H_{13} \\ C\Theta H \end{matrix} \right.$ wird neben anderen Producten bei der trockenen Destillation des Ricinusöls erhalten und als Aldehyd der Oenanthylsäure betrachtet. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 0,827 specif. Gewicht, aromatischem Geruch, anfangs süßlichem, hinterher scharfem Geschmack. In Wasser wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich; in der Kälte erstarrt das Oenanthol krystallinisch und siedet bei $156^{\circ}C$. An der Luft verwandelt es sich unter Sauerstoffaufnahme in Oenanthylsäure; dieselbe Veränderung erleidet es durch oxydirende Agentien. Aus Silberoxydlösungen scheidet es beim Erwärmen metallisches Silber aus. Mit sauren schwefligsauren Alkalien bildet es krystallisirende Doppelverbindungen. Mit Aetzkalk destillirt soll es sich dem Valeraldehyd vollkommen analog verhalten; es soll nämlich Oenanthylalkohol und Oenanthylsäure neben mehreren secundären Producten, worunter Oenanthon, $C_{13}H_{26}O$, liefern. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht es nicht in den correspondirenden Heptylalkohol über und ist seine Aldehydnatur überhaupt noch zweifelhaft.

Ausser diesen Oenanthylverbindungen ist noch das Anhydrid, das Amid und das Keton dargestellt. Letzteres:



Oenanthon. krystallisirt in farblosen grossen Blättern, bei $+30^{\circ}C$. schmelzend und bei 254° bis $255^{\circ}C$. siedend. Specifisches Gewicht 0,825. Löslich in Weingeist.

Das Oenanthon bildet sich bei der trockenen Destillation des önanthylsauren Kalks und bei der Destillation von Oenanthol mit Aetzkalk als Nebenproduct.

Auch ein gemischtes Keton, das

Methylönanthon: $\left. \begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}' \\ \text{C}_8\text{H}_9\text{O}' \end{matrix} \right\}$, ist dargestellt.

Farblose, bewegliche, bei 172° C. siedende Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Methyl-
önanthon

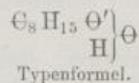
Man erhält es bei der Destillation des Ricinusöls mit Aetznatron als Nebenproduct, ausserdem bei der Destillation eines Gemenges von önanthylsaurerem und essigsaurerem Kalk.

Caprylverbindungen.

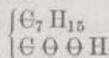
Radical Capryl: $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}'$ oder $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{C}\text{O}'$.

Von den Verbindungen dieses Radicals erwähnen wir folgende:

Caprylsäure.



Typenformel.



Structurformel.

Oelige, nach Schweiss riechende Flüssigkeit von 0,90 specif. Gewicht, bei + 9° in Nadeln erstarrend, bei + 13° 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 Weinfuselöls, des Käses, soll auch in der Wurzel von *Arnica montana* vorkommen 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. Caprylsaure
Salze.

Der caprylsäure Baryt krystallisirt in feinen fettglänzenden Schüppchen. Er bedarf 50 Thle. kochendes Wasser zur Lösung.

Von den zusammengesetzten Aethern des Capryls sind das caprylsäure Methyl und Aethyl dargestellt. Das caprylsäure Aethyl hat einen lieblichen Geruch nach Ananas. Zus. Aether-
arten.

Von weiteren Caprylverbindungen sind dargestellt:

Caprylsäure-Anhydrid und Caprylon (Caprylketon). Letzteres ist eine feste wachsähnliche krystallinische Masse.

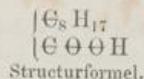
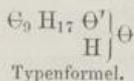
Pelargonylverbindungen.

Radical Pelargonyl: $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}'$ oder $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}\text{O}'$.

Die Verbindungen dieses Radicales sind sehr unvollkommen studirt. Wir heben daher nur die Säure hervor:

Pelargonylsäure.

Syn. Pelargonsäure.



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.

Vorkom-
men.

Die Pelargonsäure ist in den Blättern von *Pelargonium roseum*, 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.

Die Salze und Aether der Pelargonsäure sind noch wenig studirt, von ersteren sind nur die der Alkalien in Wasser löslich.

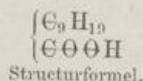
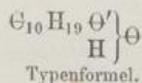
Caprinylverbindungen.

Radical Caprinyl: $C_{10} H_{19} O'$ oder $C_9 H_{19} O \Theta'$.

Von diesen erwähnen wir:

Caprinylsäure.

Syn. Caprinsäure.



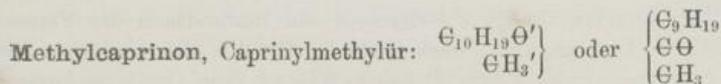
Caprin-
säure.

Die Caprinsäure ist eine weisse krystallinische Masse von schwachem Schweiss- oder Bocksgeruch, die bei 29,5° C. schmilzt, sich mit Wasserdämpfen bei der Destillation in wenig erheblicher Menge verflüchtigt, für sich aber erst bei 264° C., wobei sie sich gelblich färbt, destillirt. Die Caprinsäure ist in Wasser wenig löslich, schwimmt auf demselben, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Vorkommen
und
Bildung.

Vorkommen und Bildung. Die Caprinsäure ist ein Bestandtheil der Butter der Kuh- und Ziegenmilch, des Cocosnussöles, des Leberthrans, des Fuselöls der schottischen Branntweimbrennereien, des Fuselöls des aus Rübenmelasse gewonnenen Branntweins und des Weinfuselöls. Sie bildet sich ausserdem bei der Behandlung des Rautenöls, der Oelsäure und der Choloidinsäure mit Salpetersäure.

Caprinsäure Salze. Von diesen sind nur die mit Alkalien in Wasser leicht löslich. Der caprinsäure Baryt krystallisirt in feinen fettglänzenden Nadeln oder Schüppchen, löst sich sehr schwer in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. Der Caprinsäure-Aethyläther ist eine obstartig riechende, bei 243° C. siedende Flüssigkeit von 0,862 specif. Gewicht.



Dieses gemischte Keton bildet den Hauptbestandtheil des flüchtigen Rautenöls, welches durch Destillation der Gartenraute: *Ruta graveolens*, mit Wasser erhalten wird. Methyl-Caprinon.

Das gereinigte Rautenöl ist eine schwach aber angenehm nach Rauten riechende ölige Flüssigkeit von 0,83 specif. Gewicht. Bei — 2° C. krystallisirt es in glänzenden Blättchen, bei 228° C. siedet es. Rautenöl.

Es vereinigt sich mit doppelt schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Doppelverbindungen, aber nicht mit Ammoniak. Durch verdünnte Salpetersäure wird es in Caprinsäure verwandelt. Bei Anwendung concentrirterer Salpetersäure treten neben der Caprinsäure auch noch Pelargonsäure und Capryl- und Capronsäure auf. Aus Silberlösungen scheidet das Rautenöl metallisches Silber als Spiegel aus.

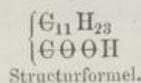
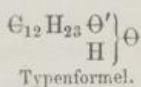
Auch ein Caprinamid ist dargestellt.

b. Eigentliche fette Säuren.

Von diesen, deren Radicale bereits auf S. 113 zusammengestellt sind und welche sich ebenfalls in ein Alkoholradical und Carbonyl auflösen lassen, beschreiben wir nachstehende:

Laurylsäure.

Syn. Laurinsäure, Laurostearinsäure.



Die Laurinsäure ist das erste Glied aus der Reihe der festen fetten Säuren, oder eigentlichen Fettsäuren, deren allgemeine Charaktere bereits S. 197 aufgezählt sind. Laurin-säure.

Sie bildet schuppig krystallinische 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.

244 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Ihre Salze sind mit Ausnahme der mit alkalischer Basis in Wasser unlöslich, in Alkohol aber zum Theil löslich.

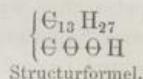
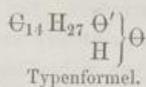
Das laurinsaure Aethyl: $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}'\text{H}$, welches man erhält, indem man durch die alkoholische Lösung der Laurinsäure Chlorwasserstoffgas leitet und hierauf den Aether mit Wasser fällt, ist ein dickliches, angenehm obstartig riechendes Oel, bei 269° C. siedend.

Vorkommen.

Die Laurinsäure ist als Glycerid ein Bestandtheil des Fettes verschiedener Lorbeerarten, namentlich der Früchte der Lorbeeren, ferner der Pichurimbohnen: *Fabae Pichurim minores* (von *Ocotea pichury minor Mart.*), daher der Name Pichurimtalgsäure für Laurinsäure, des Fettes von *Coccus Azin*, einer auf Schinus-Arten in Mexico lebenden Coccosart (als Arzneimittel unter der Bezeichnung *Age* oder *Azin* in Mexico benutzt), des Dikabrotres (Früchte von *Mangifera Galonensis*, Afrika), — des Cocosnussöls, des Knochenmarkfettes und des Wallraths.

Myristylsäure.

Syn. Myristinsäure.



Myristinsäure.

Schneeweisse, krystallinische, bei 48° bis 49° C. schmelzende Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Bei der Destillation geht ein Theil der Säure unzersetzt über.

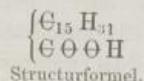
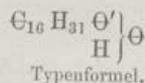
Von den Salzen der Myristinsäure gilt das von den laurinsäuren Salzen Gesagte. Der Myristinsäure-Aethyläther: $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}'\text{H}$ auf analoge Weise, wie das laurinsaure Aethyl erhalten, krystallisirt aus Alkohol in grossen, harten Krystallen, die leicht schmelzbar sind.

Vorkommen.

Die Myristinsäure ist als Glycerid ein Bestandtheil des Fettes der Früchte von *Myristica moschata*: der Muskatbutter, ausserdem ist sie im Wallrath, im Cocosnussöl, im Dikabrote (vergl. oben) und im Fett der Insektengattung *Coccus* enthalten. Auch ein Bestandtheil der Kuhbutter wäre sie nach einigen Chemikern.

Palmitylsäure.

Syn. Palmitinsäure.



Palmitinsäure.

Die Palmitinsäure stellt schöne weisse, büschelförmig vereinigte, sich fettig anfühlende, geruch- und geschmacklose Nadeln dar, schmilzt bei

62° C. und erstarrt beim Erkalten in der Form zusammengehäufter, 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 palmitinsauren Alkalien sind in Wasser löslich, werden aber durch einen Ueberschuss von Wasser in freies Alkali und sich ausscheidende saure Salze zerlegt. Auch durch Kochsalz werden die palmitinsauren Alkalien aus der Lösung ausgeschieden.

Von den Aethern der Palmitinsäure ist das palmitinsaure Aethyl, Amyl und Cetyl dargestellt.

Palmitinsaures Cetyl, Palmitinsäure-Cetyläther: $\left. \begin{matrix} C_{16}H_{31}O \\ C_{16}H_{33} \end{matrix} \right\} O$, Palmitinsäure-Cetyläther

ist der Hauptbestandtheil des Walrathes *Sperma Ceti*, *Cetaccum*, aus dem er durch wiederholtes Umkrystallisiren des käuflichen Walraths rein erhalten werden kann. Auch im Fett der Delphine soll er vorkommen. Derselbe, 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, Terpenöl und fetten Oelen. Bei vorsichtigem Erhitzen und Luftabschluss kann er unzersetzt destillirt werden. Weingeistiges Kali zerlegt ihn leicht in palmitinsaures Kali und Cetylalkohol.

ist der Hauptbestandtheil des Walraths.

Vorkommen der Palmitinsäure. Als Glycerid ist die Palmitinsäure ein Bestandtheil fast aller Fette, namentlich ein vorwiegender Bestandtheil der festweichen, salbenartigen und überhaupt der thierischen Fette, so des Menschen- und Schweinefetts, der Kuhbutter, des Hammeltalgs u. s. w.; als freie Palmitinsäure ist sie in altem Palmöl, dem pomeranzengelben, butterartigen Fett aus den grünen Früchten von *Avoira Elaëis* oder *Elaëis Guineensis* aufgefunden, als Palmitinsäure-Cetyläther bildet sie den Hauptbestandtheil des Walraths 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.

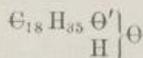
Vorkommen der Palmitinsäure.

Die in den älteren Lehrbüchern als Cetyl- oder Cetinsäure aufgeführte Säure ist mit der Palmitinsäure identisch, die Margarinsäure aber als ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure erkannt.

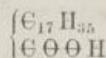
Auch das Aldehyd der Palmitinsäure: $C_{16}H_{32}O$, ist dargestellt. Man erhält es bei der Behandlung von Cetylalkohol mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure.

Stearylsäure.

Syn. Stearinsäure, Talgsäure.



Typenformel.



Structurformel.

Stearin-
säure.

Die Stearinsäure stellt eine farblose, glänzende, geschmack- und geruchlose, krystallinische Masse, oder aus heissem Alkohol krystallisirt, silberglänzende, weisse Blättchen und Schuppen dar. Sie schmilzt bei 69,2° C. und erstarrt zu einer wachsartigen krystallinischen Masse. Sie ist unlöslich in Wasser, leichter als dieses, löslich in Alkohol und Aether und röthet in ihren Lösungen Lackmus stark. Kleine Mengen davon können bei Luftabschluss unzersetzt destillirt werden.

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 giebt sie das wenig studirte Stearon.

Stearinsäure
Salze.

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 ausführlich die Rede sein wird.

Aether der
Stearin-
säure.

Die Aether der Stearinsäure werden so wie die der Palmitinsäure dargestellt. Es sind feste krystallinische, leicht schmelzbare Substanzen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Vorkom-
men.

Vorkommen der Stearinsäure. Als Glycerid kommt die Stearinsäure in den meisten Fetten vor, namentlich aber fehlt sie in keinem thierischen Fette und macht den vorwiegenden Bestandtheil der Talgarten der Pflanzenfresser, insbesondere des Hammeltalgs 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.

Anwendung
zu den Stear-
inkerzen.

Die Stearinsäure wird technisch angewandt. Unsere sogenannten 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-
fabrikation.

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 giebt 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 Verfahren, das in sanitäts-polizeilicher Hinsicht unzulässig ist.

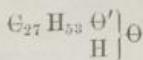
Die Margarinsäure der älteren Lehrbücher ist ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure. Derartige Gemenge haben einen niedrigeren Schmelzpunkt wie die Stearinsäure, ja unter Umständen liegt der Schmelzpunkt selbst unter dem der Palmitinsäure. Bekanntlich findet bei den Metalllegirungen etwas Aehnliches statt.

Die aus dem Bassiaöl, dem durch Auspressen gewonnenen Oele der Samen von *Bassia latifolia*, eines am Himälaya wachsenden Baumes, dargestellte Bassinsäure, sowie die aus den Kockelskörnern dargestellte Stearophansäure sind mit der Stearinsäure identisch.

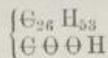
Bassin- und Stearophansäure sind mit der Stearinsäure identisch.

Cerotylsäure.

Syn. Cerotinsäure.



Typenformel.



Structurformel.

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.

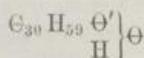
Cerotinsäure

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: $\text{C}_{27}\text{H}_{56}\Theta + \text{KH}\Theta = \text{C}_{27}\text{H}_{53}\text{K}\Theta_2 + 4\text{H}$.

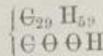
ist ein Bestandtheil des Bienenwachses.

Melissylsäure.

Syn. Melissinsäure.



Typenformel.



Structurformel.

Die Melissinsäure erhält man durch Erhitzen des Myricylalkohols mit Natronkalk. Letzterer aber wird aus dem Bienenwaxse gewonnen,

Melissinsäure.

248 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

in welchem er nicht als solcher enthalten ist. Das Bienenwachs enthält nämlich unter anderen Bestandtheilen Palmitinsäure-Myricyläther, 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° C.

Weitere wenig studirte Säuren der Reihe.

Ausser diesen Säuren sind noch einige andere Glieder der Reihe dargestellt, aber noch wenig studirt, so die Hyänasäure, $C_{25}H_{50}O_2$, aus dem Inhalte der Anldrüsentaschen der Hyäne (*Hyäna striata*), welcher ein butterartiges Fett darstellt, die Arachinsäure aus dem Fett der Erdnuss: *Arachis hypogaea* und die Behensäure aus dem Behenöl, welches durch Auspressen der Behennüsse, der Samen der *Moringa pterygosperma* gewonnen wird. Die Formel der Arachinsäure ist: $C_{20}H_{40}O_2$, die der Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$.

Allgemeiner Weg zur Trennung der 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 niederm Moleculargewicht 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_{2n+1} und der correspondirenden Säureradicale $C_nH_{2n-1}O$ bilden die vollständigsten heterologen und homologen Reihen der organischen Chemie.

Nachstehendes Schema (S. 250 u. 251) soll nicht nur dies anschaulich machen, sondern auch den Werth der Ordnung 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 gar nicht aufgefunder 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 Haupt-

glieder
Stoffe
homolo

Th
gen: de
haben
jene de
Aneimar
bilden,
Kohlen
durch d
währen

A
Verbin
die che
liegend
gen an
W
Btylhy
Propyl

W
O erse

De
Se
welche
der Ke

glieder 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.

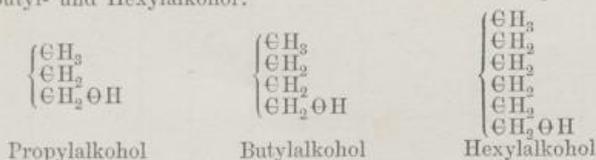
(Siehe das Schema auf den beiden folgenden Seiten.)

Theoretisches. In allen bisher abgehandelten organischen Verbindungen: den Alkoholen, ihren Derivaten, den ihnen entsprechenden Säuren u. s. w. haben wir dieselbe Art der wechselseitigen Bindung der Kohlenstoffatome, jene der einfachen Bindung ($\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$) angenommen. Aus dieser Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome, die gewissermaassen eine Kette bilden, folgt nothwendig, dass bei Verbindungen mit drei und mehr Atomen Kohlenstoff, die in Mitte der Kette liegenden Kohlenstoffatome nur zwei nicht durch den benachbarten Kohlenstoff gesättigte Verwandtschaftseinheiten haben, während die äusseren, die Endglieder der Ketten, deren drei haben, z. B.:

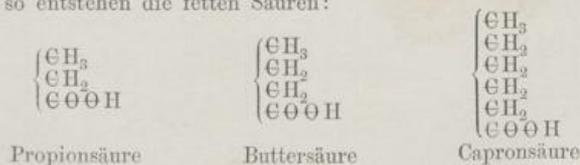


Aus der genaueren Betrachtung der chemischen Umsetzungen solcher Verbindungen, deren chemische Structur unzweifelhaft ist, ergibt sich, dass die chemischen Veränderungen meist zuerst an einem, am Ende der Kette liegenden Kohlenstoffatome, bei den oben als Beispiel gewählten Verbindungen an einem der beiden Methylgruppen vor sich gehen.

Wird in der einen oder anderen Methylgruppe des Propylhydrürs, des Butylhydrürs oder des Hexylhydrürs 1 Atom H durch OH ersetzt, so entstehen Propyl-, Butyl- und Hexylalkohol:



Werden die zwei noch übrigen H-Atome derselben Methylgruppe durch Θ ersetzt, so entstehen die fetten Säuren:



Derartig constituirte Alkohole und Säuren werden primäre genannt. Secundäre Alkohole ist man übereingekommen solche zu nennen, bei welchen die Vertretung von Wasserstoff durch ΘH nicht an einem Endgliede der Kette, sondern an einem in der Mitte der Kette liegenden Kohlen-

Theoretisches.

Primäre Alkohole und Säuren.

Secundäre Alkohole.

stoffatome erfolgt. Derartige Alkohole sind der Isopropylalkohol und das Isobutylalkohol:

Isopropylalkohol



Isobutylalkohol



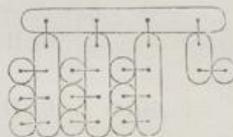
Es liegt in ihrer Structur, dass derartige Alkohole (Pseudoalkohole) keine eigenthümlichen Säuren liefern können, denn an dem Gliede der Kette, an welchem sich das Hydroxyl befindet, sind keine zwei H-Atome mehr, die durch O vertreten werden könnten. Sie liefern bei der Oxydation Acetone.

Tertiäre
Alkohole.

Tertiäre Alkohole nennt man mit primären Alkoholen isomere Verbindungen, deren Constitution eine von obiger ganz abweichende ist. Von den vier Verwandtschaftseinheiten eines Kohlenstoffatoms sind drei durch drei Atome Kohlenstoff gesättigt, von welchen jedes 3 H-Atome in die Verbindung einführt, also mit drei Methylgruppen in Verbindung, während an die vierte Verwandtschaftseinheit das Hydroxyl gebunden ist. Ein solcher Alkohol ist das Trimethyl-Carbinol, dessen Structur folgendermassen versinnlicht werden kann:

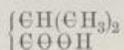


oder graphisch:

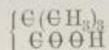


Secundäre
und tertiäre
Säuren.

Secundäre und tertiäre Säuren endlich nennt man solche Säuren, welche aus primären Säuren durch Substitution des Wasserstoffs der darin enthaltenen Alkoholradicale durch abermals Alkoholradicale entstehen, z. B.:



Dimethyllessigsäure
(Pseudobuttersäure)
Secundäre Säure



Trimethyllessigsäure
Tertiäre Valeriansäure

Vergl. S. 214.

A n h a n g.

Wachsarten.

Unter Wachs versteht man verschiedene, theils dem Thier- und theils dem Pflanzenreiche 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.

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.

Allgemeine
Eigenschaf-
ten.

Wir zählen zu den Wachsarten und führen als solche auf:

Walrath. *Cetaceum. Spermia Ceti.* Wird aus dem in den Höhlen der Schädelknochen verschiedener Wale (namentlich *Physeter-* und *Delphinusarten*) vorkommenden Oel erhalten. Indem man dieses Oel einige Zeit an der Luft stehen lässt, scheidet sich der Walrath aus. Durch Auspressen, Erwärmen mit verdünnter Kalilauge und Auskochen mit Wasser wird er gereinigt.

Walrath.

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 Cetyls (siehe Seite 245), seines Hauptbestandtheils, andererseits. Er wird in der Pharmacie und zur Fabrikation von Kerzen angewendet.

sein wesentlicher Bestandtheil ist Palmitinsäure-Cetyläther.

Bienenwachs. 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.

Bienenwachs,

seine Bestandtheile sind Cerotinsäure und Palmitinsäure-Myricyläther.

Chinesisches Insecten-Wachs. Secret einer Coccusart, *Coccus Pe-la Westr.*, auf den Zweigen von *Fraxinus chinensis*, welcher zu dem Zwecke in China cultivirt wird. Sein Hauptbestandtheil ist Cerotinsäure-Ceryläther.

Chinesisches Insecten-Wachs,

enthält Cerotinsäure-Ceryläther.

Sonstige in ihrem chemischen Verhalten noch nicht näher studirte Wachsarten sind:

Andaquiewachs. Stammt von einer Biene aus Nordamerika und wird dort zur Bereitung von Lackmus gebraucht.

Sonstige Wachsarten.

Palmwachs. Durch Abschaben der Rinde von *Ceroxylon Andicola*, Schmelzen in Wasser und Auspressen gewonnen.

Carnaubawachs. Schwitzt aus den Blättern einer in Brasilien wachsenden Palmart, der *Copernicia cerifera*, aus.

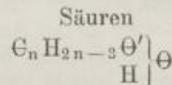
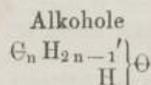
Zuckerrohrwachs. Aus dem Zuckerrohr, *Saccharum officinarum*, gewonnen.

Chlorophyllwachs. Das Chlorophyll, den grünen Farbstoff der Blätter in den Pflanzen begleitend.

Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Zweite Reihe.

Allgemeine Formel



Allgemeine
Betrach-
tungen.

Die in diesen Alkoholen und Säuren angenommenen einwerthigen Radicale sind nachstehende:

Alkoholradicale:

Säureradicalc:

Vinyl $\text{C}_2 \text{H}_3'$	—
Allyl $\text{C}_3 \text{H}_5'$	Acryl $\text{C}_3 \text{H}_3 \Theta'$
—	Crotonyl $\text{C}_4 \text{H}_5 \Theta'$
—	Angelycyl $\text{C}_5 \text{H}_7 \Theta'$
—	Pyroterebyl $\text{C}_6 \text{H}_9 \Theta'$
—	Damalyl $\text{C}_7 \text{H}_{11} \Theta'$
—	Cimicyl $\text{C}_{15} \text{H}_{27} \Theta'$
—	Hypogaeyl $\text{C}_{16} \text{H}_{29} \Theta'$
—	Oleyl $\text{C}_{18} \text{H}_{33} \Theta'$
—	Balaenyl $\text{C}_{19} \text{H}_{35} \Theta'$
—	Erucyl $\text{C}_{22} \text{H}_{41} \Theta'$

Wie man sieht, sind nur zwei Alkoholradicale der Reihe bekannt, während die Säureradicalc eine grössere homolge Reihe bilden. Aber auch die Verbindungen des Radicals Vinyl sind noch wenig gekannt.

Von de
glieder
Wi
chem K
Säuren
daher a
Ni
an, d. l
einheit
werth

$\text{C}_2 \text{H}_3$
Vinyl

und in
 $\text{C}_3 \text{H}_5$,
dungen
dadurch
stens th



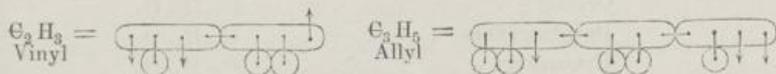
Da
hörigen
sehr l
so dass
unges
un ges
pothes
einfach
Isomer
Säurer
die in

worin
die hä
zahlrei
vorkom
mittelt
ten V
unges
und m
wirklic
gegen
nimmt
lare U

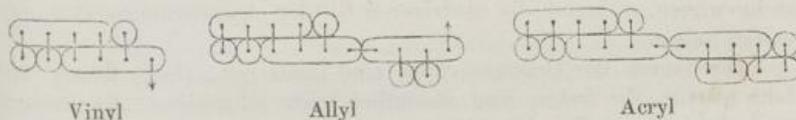
Von dem Allyl dagegen sind zahlreiche Verbindungen, welche die Hauptglieder der heterologen Alkoholderivate umfassen, dargestellt.

Wie man bemerkt, enthalten die hierher gehörigen Verbindungen bei gleichem Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt wie die Alkohole der Methyl- und die Säuren der Fettsäurereihe um 2 Atome Wasserstoff weniger, sie werden daher auch wohl als wasserstoffärmere Verbindungen bezeichnet.

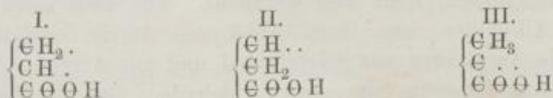
Nimmt man in diesen Radicalen den Kohlenstoff in einfacher Bindung an, d. h. so, dass je zwei Kohlenstoffatome sich mit je einer Verwandtschaftseinheit gegenseitig binden, so erschienen diese Radicale eigentlich als dreiwertig, wie nachstehende graphische Darstellung erläutert:



und in der That erscheinen Atomgruppen von der Zusammensetzung: C_2H_3 , C_3H_5 , unter Umsänden dreiwertig. Allein in den hierher gehörigen Verbindungen fungiren sie ganz entschieden einwertig. Man könnte sich dadurch veranlasst sehen, die Kohlenstoffatome in doppelter Bindung, wenigstens theilweise anzunehmen, z. B.:



Damit steht aber wieder nicht im Einklange, dass es eine die hierher gehörigen Verbindungen ganz besonders charakterisirende Eigenschaft ist, sich sehr leicht direct mit 2 Atomen H und mit 2 Atomen Br zu vereinigen, so dass es scheint, als ob diese Radicale und ihre Verbindungen noch zwei ungesättigte Verwandtschaftseinheiten enthielten. Nimmt man diese Hypothese an, so muss man hier, wie bei den Radicalen der ersten Reihe, eine einfache Bindung des Kohlenstoffatoms voraussetzen, wo aber dann zahlreiche Isomeriefälle vorauszusehen sind. Es sind dann für das erste Glied der Säurereihe, die Acrylsäure, nicht weniger wie drei Isomeriefälle möglich, die in nachstehenden Structurformeln ihren Ausdruck finden:



worin die Punkte die ungesättigten Verwandtschaftseinheiten bedeuten. Für die höheren Glieder werden die möglichen Isomeriefälle natürlich noch zahlreicher. Obgleich nun aber Isomeriefälle in dieser Säurereihe reichlich vorkommen, so ist doch ihre Constitution nicht mit einiger Sicherheit ermittelt, wie denn auch über die Structur der sogenannten ungesättigten Verbindungen Uebereinstimmung nicht erzielt ist. Die Theorie der ungesättigten oder lückenhaften Verbindungen verliert jedoch mehr und mehr an Anhängern; enthalten aber die hierher gehörigen Verbindungen wirklich keine freien Verwandtschaftseinheiten, so kann man ihr Verhalten gegen Wasserstoff und gegen Brom nur dadurch erklären, dass man annimmt, es fänden im Augenblicke der Einwirkung dieser Elemente molekulare Umlagerungen statt.

256 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Säuren der Oelsäuregruppe.

Die hierher gehörigen Säuren der sogenannten Oelsäuregruppe sind folgende:

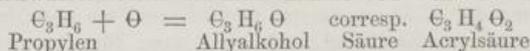
Acrylsäure	$\text{C}_3 \text{H}_4 \text{O}_2$
Crotonsäure	$\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_2$
Angelicasäure	$\text{C}_5 \text{H}_8 \text{O}_2$
Pyroterebinsäure	$\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{O}_2$
Damalursäure	$\text{C}_7 \text{H}_{12} \text{O}_2$
Cimicinsäure	$\text{C}_{15} \text{H}_{28} \text{O}_2$
Hypogaeasäure	$\text{C}_{16} \text{H}_{30} \text{O}_2$
Oelsäure	$\text{C}_{18} \text{H}_{34} \text{O}_2$
Doeglingsäure	$\text{C}_{19} \text{H}_{36} \text{O}_2$
Erucasäure	$\text{C}_{22} \text{H}_{42} \text{O}_2$

Allgemeiner Charakter derselben.

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, d. h. sie sind als Bestandtheile gewisser Fette nachgewiesen, während die niedrigeren Glieder eigenthümliche Bildungsweisen haben.

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.

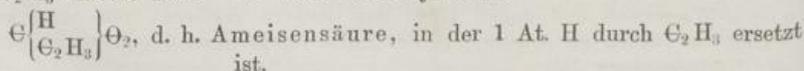
Nach ihren Bildungsweisen und ihren Zersetzungen können die Säuren der Oelsäuregruppe betrachtet werden als die correspondirenden Säuren einer Classe von Alkoholen, die sich aus, dem ölbildenden Gase polymeren, Kohlenwasserstoffen durch Aufnahme von 1 At. O bilden. So giebt



Bildungsweisen.

Die Gemeinsamkeit der Bildungsweisen, welche wir bei den fetten Säuren beobachteten, fehlt hier durchaus. Nur zwei derselben können aus ihren Alkoholen resp. ihren Aldehyden durch Oxydation erhalten werden: die Acrylsäure aus Allylalkohol und aus Acrolein (ihrem Aldehyde), die Angelikasäure aus ihrem Aldehyde. Der bei den fetten Säuren so allgemeine Weg, dieselbe aus den Cyanverbindungen der Alkoholradicale durch Behandlung mit Kalilauge zu gewinnen, führt nur für die Crotonsäure zum Ziele, welche aus Allylcyanür erhalten werden kann. Glatte Synthesen dieser Säuren endlich sind ebenfalls noch nicht durchgeführt.

Nach gewissen Umsetzungen dieser Säuren kann man dieselben betrachten als fette Säuren, in welchen 1 At. H durch das Radical Vinyl C_2H_3 ersetzt wäre. So wäre die Acrylsäure:



Die Angelicasäure:

$$C_3 \left\{ \begin{array}{l} H_5 \\ C_2 H_3 \end{array} \right\} O_2, \text{ d. h. Propionsäure, in der 1 At. H durch } C_2 H_3 \text{ substituirt ist.}$$

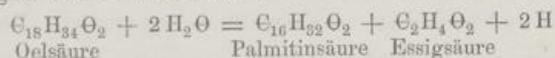
Die Oelsäure:

$$C_{16} \left\{ \begin{array}{l} H_{31} \\ C_2 H_3 \end{array} \right\} O_2, \text{ d. h. Palmitinsäure, in der 1 At. H durch } C_2 H_3 \text{ vertreten erscheint}$$

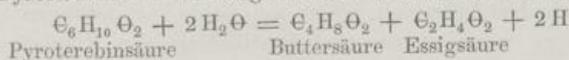
u. s. w.

Diese Anschauung findet darin eine Stütze, dass in der That bei der Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat alle hierher gehörigen Säuren in Essigsäure, die sich durch Oxydation des Radicals $C_2 H_3$ bilden kann und in eine andere Säure der Reihe der fetten Säuren, unter gleichzeitigem Freiwerden von Wasserstoff spaltet.

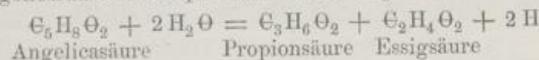
So zerfällt die Oelsäure unter Aufnahme von $2 H_2 O$ in Palmitinsäure, Essigsäure und Wasserstoff:



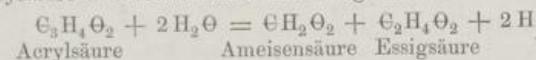
Die Pyroterebinsäure in Essigsäure und Buttersäure und Wasserstoff:



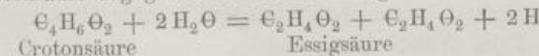
Die Angelicasäure in Propionsäure und Essigsäure und Wasserstoff:



Die Acrylsäure in Ameisensäure und Essigsäure und Wasserstoff:

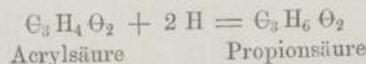


Die Crotonsäure dagegen liefert 2 Mol. Essigsäure und Wasserstoff:



u. s. w.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten der Säuren der Oelsäuregruppe zu Wasserstoff und zu Brom. Mit beiden Elementen vereinigen sie sich direct; so verbindet sich die Angelicasäure mit 2 Atomen Brom direct ohne Substitution zu einer bromhaltigen Säure: $C_5 H_8 O_2 + 2 Br. = C_5 H_8 Br_2 O_2$ und so nimmt Acrylsäure mit Natriumamalgam zusammengebracht, 2 At. H auf und verwandelt sich in Propionsäure:

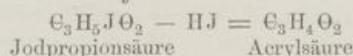


Man kann demnach aus der Oelsäurereihe in die Reihe der Fettsäuren übergehen.

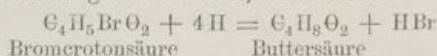
Umgekehrt können aber auch die Fettsäuren in Säuren der Oelsäure-

Sie verbinden sich direct mit Wasserstoff und mit Brom.

gruppe verwandelt werden: so geht Monojodpropionsäure beim Erhitzen unter Austritt von HJ in Acrylsäure über:



Aus der Oelsäurereihe kann man auch von den Bromsubstitutionsproducten in die Fettsäurereihe gelangen. So giebt Monobromcrotonsäure mit Natriumamalgam behandelt, Buttersäure:



a. Verbindungen der Alkoholradicale.

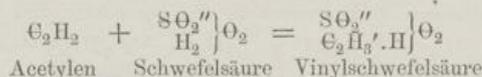
Vinylverbindungen.

Radical: Vinyl $\text{C}_2\text{H}_3'$.

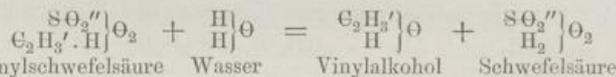
Von diesem Radicale sind nur sehr wenige Verbindungen mit Sicherheit bekannt und auch diese sehr unvollkommen studirt. Den

Vinylalkohol u. seine Derivate.

Vinylalkohol: $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3' \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$, erhält man, indem man Acetylen mit Schwefelsäurehydrat behandelt, wobei sich beide Verbindungen zu Vinylschwefelsäure vereinigen und Destillation der Vinylschwefelsäure mit Wasser:



und



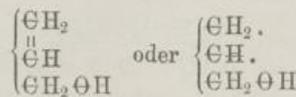
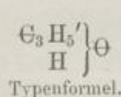
Der Vinylalkohol wird als eine farblose, eigenthümlich reizend riechende Flüssigkeit beschrieben, die etwas unter 100° siedet und sich in 10 bis 15 Thln. Wasser löst.

Von weiteren Vinylverbindungen sind einige Ammoniumderivate und Jodvinyl: $\text{C}_2\text{H}_3\text{J}$, dargestellt.

Allylverbindungen.

Radical: Allyl $\text{C}_3\text{H}_5'$.

Allylalkohol.



Strukturformeln.

Allylalkohol.

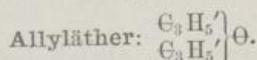
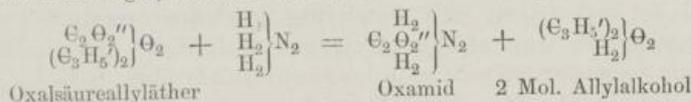
Farblose stechend riechende Flüssigkeit von geistigem brennendem Geschmack, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen misch-

bar. Der Allylkohol siedet bei 103°C., ist sehr brennbar und brennt mit stark leuchtender Flamme. Mit 2 At. Brom verbindet er sich direct; durch Wasserstoff, *in statu nascendi* verwandelt er sich in Isopropylalkohol: $C_3H_6O + 2H = C_3H_8O$.

Der Allylkohol oxydirt sich mit Platinmohr in Berührung, oder durch andere oxydirende Agentien sehr rasch zu Acrylaldehyd und Acrylsäure. Schwefelsäure verbindet sich damit zu Allylschwefelsäure. Kalium und Natrium greifen den Allylkohol lebhaft an und geben Kalium- und Natriumallylat.

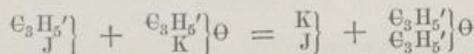
Es besitzt sonach der Allylkohol alle wesentlichen Eigenschaften eines Alkohols.

Man erhält den Allylkohol durch Zersetzung des Oxalsäure-Allyläthers Darstellung. durch Ammoniakgas, wobei neben Allylkohol Oxamid gebildet wird:



Farblose, durchdringend riechende, zwischen 85° und 88°C. siedende, Allyläther. in Wasser unlösliche Flüssigkeit.

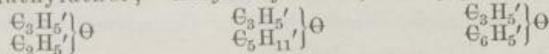
Das Allyloxyd oder der Allyläther wurde in verschiedener Weise dargestellt. So aus dem Allylsulfocyanür: dem ätherischen Senföl durch Erhitzen desselben mit Natronkalk, durch Einwirkung von Allyljodür auf Kaliumallylat:



endlich durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Allyljodür.

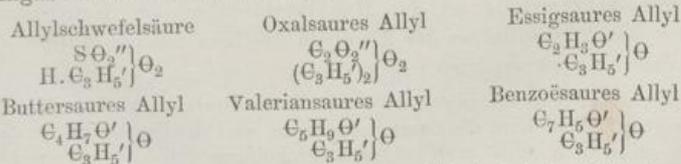
Indem man Allyljodür mit Kalium-Aethylat, -Amylat, -Phenylat zusammenbringt, erhält man die gemischten Aether: Gemischte Allyläther.

Allyläthyläther, Allylamyläther, Allylphenyläther:



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: Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Allyls,

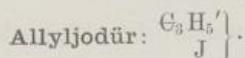


Cyansäures Allyl und kohlenstoffsaures Allyl sind ebenfalls dargestellt.

Allylchlorür.

Allylchlorür: $\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5' \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$. Zwischen 44° bis 45° siedende Flüssigkeit von 0,934 specif. Gewicht (bei 0°), welche durch alkoholische Kalilösung unter Abscheidung von Chlorkalium Allyläthyläther liefert.

Man erhält Allylchlorür durch Behandlung von oxalsaurem Allyl mit einer alkoholischen Lösung von Chlorcalcium, wobei sich oxalsaures Calcium abscheidet. Auch durch Einwirkung von Allyljodür auf eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid, sowie von Chlorphosphor auf Allylalkohol wird es erhalten.



Allyljodür.

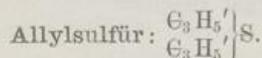
Farblose Flüssigkeit von zuerst ätherartigem, hintennach lauchartigem Geruch, bei 101° C. siedend. Unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether. Mit Quecksilber geschüttelt verwandelt es sich in Krystalle von Quecksilberallyljodür: $\text{C}_3\text{H}_5\text{HgJ}$. Bei der Behandlung mit Jodwasserstoff geht es in Isopropyljodür über: $\text{C}_3\text{H}_5\text{J} + 2\text{HJ} = \text{C}_3\text{H}_7\text{J} + 2\text{J}$. Man kann demnach aus der Allylreihe in die Isopropylreihe gelangen.

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.

Auch Allylbromür, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5' \\ \text{Br} \end{array} \right\}$, ist dargestellt, aber nur wenig studirt.



Allylsulfür

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 giebt es Schwefelsilber und eine schön krystallisirte Doppelverbindung von Allyloxyd mit salpetersaurem Silberoxyd.

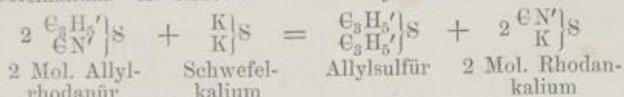
Ist der Hauptbestandtheil des Knoblauchöls.

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 das Knoblauchöl gereinigt, und hat dann die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Allylsulfürs. Künstlich erhält man es durch Behandlung von Allyljodür mit einfach Schwefelkalium.

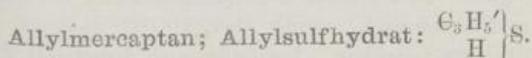
Das Allylsulfür oder Knoblauchöl kann auch aus dem ätherischen Senföl: Allylrhodanür, gewonnen werden, und zwar durch Destillation des letzteren mit Schwefelkalium. Es bildet sich dabei Allylsulfür und Rhodankalium:

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.



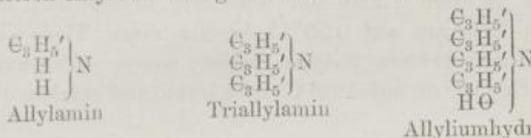
Flüchtiges, penetrant riechendes, bei 90°C. siedendes Oel. Verhält sich gegen Quecksilberoxyd analog allen übrigen Mercaptanen. Das Allylmercaptid stellt perlmutterglänzende Schuppen dar. Durch concentrirte Salpetersäure wird das Allylmercaptan in eine schwefelhaltige Säure verwandelt.

Allylmercaptan.

Bildet sich, indem man Allyljodür, statt auf einfach Schwefelkalium auf Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium einwirken lässt.

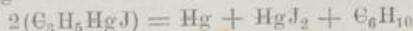
Von weiteren Allylverbindungen zählen wir hier auf:

Ammoniak- und Ammoniumbasen des Allyls.



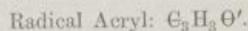
Auch Arsen- und Quecksilberverbindungen des Allyls sind dargestellt; ferner:

Diallyl: $\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{matrix}$. Sehr flüchtige, gleichzeitig nach Aether und Meerrettig riechende Flüssigkeit, bei 59° siedend und von 0,68 specif. Gewicht, die, angezündet, mit leuchtender Flamme brennt. Vereinigt sich direct mit Jodwasserstoff zu den Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_{10} 2\text{HJ}$ und $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{HJ}$. Man erhält Diallyl durch Einwirkung von Natrium auf Allyljodür, ebenso und leichter aber bei der trockenen Destillation von Quecksilberallyljodür, $\text{C}_3\text{H}_5\text{HgJ}$, und zwar nach der Gleichung:



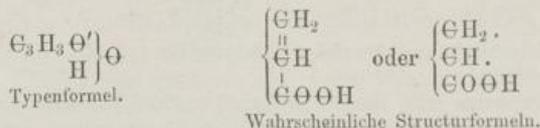
b. Verbindungen der Säureradicale.

Acrylverbindungen.

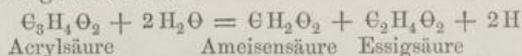


Von ihnen sind nur Säure und Aldehyd bekannt.

Acrylsäure.



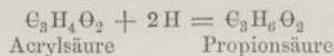
Acrylsäure. Wasserhelle Flüssigkeit von stechend saurem, entfernt an Essigsäure erinnerndem Geruch und Geschmack, wenig über 100° C. siedend, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Verbindet sich direct mit 2 At. Brom zu einer bromhaltigen sehr unbeständigen Säure. Durch Schmelzen mit Kalihydrat und bei der Behandlung mit anderen oxydirenden Agentien geht die Acrylsäure unter Entwicklung von Wasserstoff in Ameisensäure und Essigsäure über:



Acrylsaure Salze.

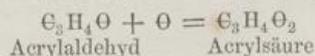
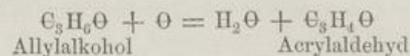
Mit den Basen bildet die Acrylsäure neutrale, sehr leicht lösliche Salze, die zum grössten Theile nur schwierig krystallisirt zu erhalten sind und beim Erhitzen auf 100° C. bereits einen Theil ihrer Säure verlieren. Das acrylsaure Silber bildet weisse glänzende Nadeln, die sich beim Erwärmen auf 100° C. schwärzen und stärker erhitzt verpuffen.

Behandelt man die Acrylsäure mit Natriumamalgam, so geht sie in Propionsäure über:



Bildung der Acrylsäure.

Die Acrylsäure bildet sich bei der Oxydation des Allylalkohols, dessen eigenthümliche Säure sie ist, nach der für alle analoge Umsetzungen geltenden Gleichung:



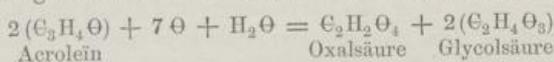
Am leichtesten erhält man sie durch Behandlung des Acroleins (Acrylaldehyds) mit Silberoxyd, wobei sich unter Abscheidung von Silber acrylsaures Silberoxyd bildet, sodann Zersetzung des letzteren Salzes durch Behandlung desselben mit Schwefelwasserstoff.

Acrylsäure entsteht ausserdem bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Jodoform, sowie beim Erhitzen der Jodpropionsäure (vergl. S. 228). Diese Säure scheint übrigens sich nicht unmittelbar in Acrylsäure zu verwandeln, sondern es scheint der Bildung der letzteren die einer anderen Säure voranzugehen: der Hydracrylsäure: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Diese Säure aber spaltet sich beim Erwärmen ihres Blei- oder Silbersalzes in Acrylsäure und Wasser: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = 4(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2) + 3\text{H}_2\text{O}$.

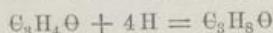
Acrylaldehyd; Acrolein: $\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_3\text{O}' \\ \text{H} \end{matrix}$

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.

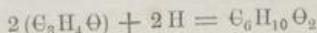
Sein allgemeines Verhalten ist das eines Aldehyds. Es verharzt in verschlossenen Gefässen (Dysacryl), rasch durch kaustisches Kali, wird an der Luft, namentlich schnell in Berührung mit Platinschwarz sauer und scheidet aus Silberlösungen, indem es zu Acrylsäure oxydirt wird, metallisches Silber in Gestalt eines, die Wände des Gefässes überziehenden schönen Silberspiegels aus. Mit Essigsäureanhydrid verbindet es sich zu einer unangenehm riechenden, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit, die mit Kalihydrat in Acrolein und essigsäures Kali sich spaltet und nach der Formel $\text{C}_3\text{H}_4\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ zusammengesetzt ist. Phosphorchlorid verwandelt es in einen Körper von der Formel $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$, eine farblose, bei 84°C. siedende Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch. Mit Salpetersäure gekocht liefert es Oxalsäure und Glycolsäure:



Bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilösung bildet sich eine amorphe schwache Säure (Hexacrolsäure), die dem Acrolein isomer zu sein scheint, aber nur sehr wenig studirt ist. Derselbe Körper bildet sich auch als Nebenproduct bei der Behandlung des Acroleins mit Silberoxyd. Wasserstoff *in statu nascendi* in alkalischer Lösung, d. h. Natriumamalgam verwandelt das Acrolein in Isopropylalkohol:



Wasserstoff *in statu nascendi* in saurer Lösung, d. h. durch Zink und Salzsäure entwickelt, liefert Allylalkohol, Isopropylalkohol und eine campherähnlich riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von der Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$: Acropinakon, welche durch Addition von 1 Mol. Wasserstoff zu 2 Mol. Acrolein entsteht:

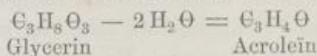


Mit Ammoniak endlich verbindet es sich ebenfalls.

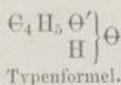
Der Acrylaldehyd entsteht aus dem Allylalkohol, indem derselbe durch Oxydationsmittel zunächst unter Verlust von 2 At. H in diesen Aldehyd übergeführt wird. Er bildet sich aber auch bei der trockenen Destillation aller eigentlichen Fette: (Glyceride); der widrige Geruch, welcher wahrgenommen wird, wenn Fett anbrennt, oder auf heissen Platten ausgegossen wird, rührt von der Bildung von Acrolein her. Er entsteht ferner aus Dibromaceton: $\text{C}_3\text{H}_6\text{OBr}_2$, welches durch directe Einwirkung des Broms auf Aceton erhalten wird und in der Wärme in Acrolein und Bromwasserstoff zerfällt: $\text{C}_3\text{H}_6\text{OBr}_2 = \text{C}_3\text{H}_4\text{O} + 2\text{HBr}$.

Bildet sich bei der trockenen Destillation der Fette und des Glycerins.

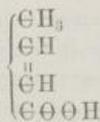
Am leichtesten erhält man es durch Destillation von Glycerin (siehe dieses) mit saurem schwefelsaurem Kali. Das Glycerin verwandelt sich dabei unter Verlust von 2 Mol. Wasser in Acrolein:



Crotonsäure.



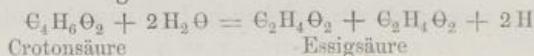
Typenformel.



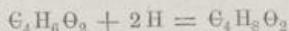
Structurformel?

Croton-
säure.

Die Crotonsäure stellt in reinem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur feine wollige Nadeln, oder auch wohl grosse tafelförmige Krystalle dar, welche bei + 72° zu einer öligen, buttersäureähnlich riechenden Flüssigkeit schmelzen. Die Crotonsäure siedet bei 183,8° C., ist in Wasser ziemlich löslich, kann aber aus der wässerigen Lösung durch Salze ausgeschieden werden. Die crotonsäuren Salze sind meist in Wasser leicht löslich, einige sogar zerfliesslich, nur schwierig krystallisirt zu erhalten und verhalten sich im Allgemeinen denen der Buttersäure sehr ähnlich. Das crotonsäure Silber ist ein weisser, käsiger, am Lichte sich schwärzender Niederschlag, der in warmem Wasser ziemlich löslich ist. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Crotonsäure in 2 Mol. Essigsäure und Wasserstoffgas:



Durch Wasserstoff *in statu nascendi*, ebensowohl in saurer (Zink und Schwefelsäure) als in alkalischer Lösung (Natriumamalgam) verwandelt sie sich in Buttersäure:

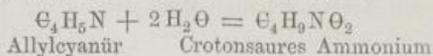
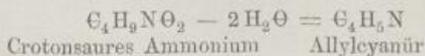


Bei Einwirkung von Brom nimmt sie direct 1 Mol. Brom auf und verwandelt sich in eine der Dibrombuttersäure gleich zusammengesetzte Säure: $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2$.

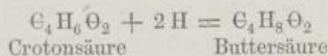
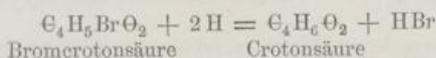
Vorkommen
u. Bildung.

Die Crotonsäure ist neben anderen Säuren als Glycerid im Crotonöl enthalten und wird durch Destillation der, durch Verseifung des Oeles mit Natronlauge erhaltenen Seife mit stärkeren Säuren dargestellt.

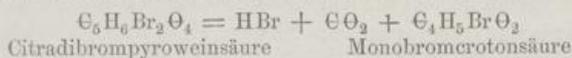
Auch aus Allylcyanür: $\text{C}_3\text{H}_5\text{CN}$, erhält man Crotonsäure, wenn man selbes mit Kalilauge erhitzt. Das Allylcyanür ist nämlich das Nitrit der Crotonsäure, d. h. crotonsäures Ammonium — 2 Mol. Wasser:



Monobromcrotonsäure: $C_4H_5BrO_2$. Diese Säure ist krystallisirbar, Monobromcrotonsäure. sehr leicht schmelzbar (noch unter $+50^\circ$), dann ölförmig, ist ohne Zersetzung flüchtig und besitzt einen an Buttersäure erinnernden Geruch. Mit Natriumamalgam geht sie in Buttersäure über, indem zuerst Crotonsäure entsteht, die dann weitere 2 At. H aufnimmt und sich in Buttersäure verwandelt:

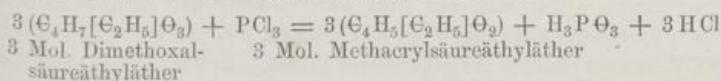


Man erhält die Monobromcrotonsäure durch Behandlung der, durch directe Addition von 1 Mol. Brom zu Crotonsäure erhaltenen Säure, $C_4H_5Br_2O_2$, mit Alkalien, wobei letztere unter Austritt von HBr in Monobromcrotonsäure übergeht: $C_4H_5Br_2O_2 = C_4H_5BrO_2 + HBr$. Ausserdem aber auch aus einer Citraconsäure genannten und von der Citronensäure abstammenden Säure, $C_5H_6O_4$, die bei der Einwirkung von Brom direct 1 Mol. dieses Elementes aufnimmt und in Citradibrompyroweinsäure übergeht: $C_5H_6Br_2O_4$. Wird diese Säure oder ihr Kalksalz erhitzt, so entsteht Monobromcrotonsäure und Bromwasserstoff unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure:

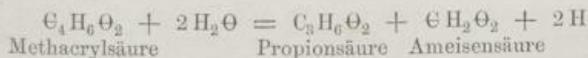


Auch eine Dibromcrotonsäure, $C_4H_4Br_2O_2$, ist dargestellt.

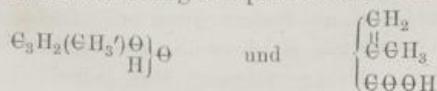
Isocrotonsäure. Methacrylsäure: $C_3H_3(CH_3)O_2$. Eine der Isocrotonsäure. Crotonsäure isomere Säure erhält man bei der Einwirkung von Phosphorchlorür auf den Aethyläther der Dimethoxalsäure, $C_4H_8O_3$, wobei neben phosphoriger Säure und Salzsäure der Aethyläther der Methacrylsäure nach folgender Formelgleichung gebildet wird:



Mit kochender alkoholischer Kalilösung behandelt liefert der Methacrylsäureäthyläther Alkohol und methacrylsaures Kalium, dieses mit Schwefelsäure destillirt die freie Säure als ein farbloses, bei 0° nicht erstarrendes Oel von schwachem Geruch und stark saurer Reaction, welches sich von der isomeren Crotonsäure auch dadurch unterscheidet, dass es, mit Kalihydrat geschmolzen, Propionsäure und Ameisensäure liefert:



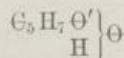
Man kann die Methacrylsäure als methyirte Acrylsäure betrachten, d. h. als Acrylsäure, in welcher 1 At. H des Radicals durch Methyl: CH_3 , ersetzt ist. Dieser Anschauung entsprechen die Formeln



Angelicasäure.



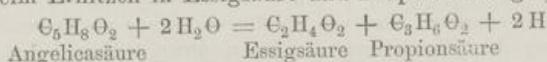
Empirische Formel.



Typenformel.

Angelica-
säure.

Die Angelicasäure krystallisirt in farblosen glänzenden Prismen, die bei 45°C. schmelzen, und bei 190° unzersetzt destilliren. Sie besitzt einen eigenthümlich aromatischen Geruch und brennenden Geschmack. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, löst sich aber in kochendem Wasser, Alkohol, Aether, Terpentinöl und fetten Oelen leicht auf. Beim Kochen mit Wasser destillirt sie mit den Wasserdämpfen über. Durch Kalihydrat wird sie beim Erhitzen in Essigsäure und Propionsäure gespalten:

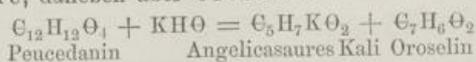


Ihre Salze sind im Allgemeinen leicht löslich. Einige verlieren beim Kochen ihrer Lösungen einen Theil der Säure.

Mit Brom vereinigt sich die Angelicasäure durch Addition zu einer der Dibromvaleriansäure isomeren Säure: $C_5H_8Br_2O_2$, welche bei der Behandlung mit Alkalien leicht in Bromkalium, Kohlensäure und ein bromhaltiges Oel zerfällt. Mit Wasserstoff *in statu nascendi* scheint sich die Angelicasäure nicht vereinigen zu können.

Vorkom-
men und
Bildung.

Die Angelicasäure ist in der Wurzel von *Angelica archangelica* 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_5H_8O , durch Oxydation Angelicasäure bildet. Neben dem Aldehyd der Angelicasäure enthält das Römisch-Kamillenöl noch einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{16}$, welcher beim Erhitzen des Oeles mit Kalihydrat überdestillirt, während angelicasaures Kali zurückbleibt. Das Peucedanin, ein krystallisirbarer Bitterstoff aus *Peucedanum officinale* und *Imperatoria ostruthium*, liefert bei der Behandlung mit Kalihydrat Angelicasäure, daneben aber Oroselin:



Darstellung.

Aus der Angelicawurzel stellt man die Angelicasäure dar, indem man die Wurzel mit Kalkmilch auskocht, und die angelicasauren Kalk enthaltende Lösung mit Schwefelsäure destillirt.

Auch das Anhydrid der Angelicasäure, $C_5H_7O' \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\} O$, ist dargestellt.

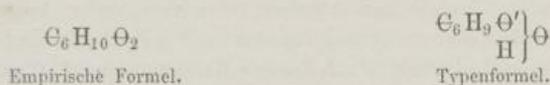
Methyl-
crotonsäure.

Methylcrotonsäure: $C_4H_5(OH_3')O_2$. Diese der Angelicasäure gleich zusammengesetzte und ihr mindestens ausserordentlich ähnliche Säure wird durch Reactionen erhalten, welche völlig analog denjenigen sind, die zur Bildung der Methacrylsäure führen. Man behandelt Aethometh-

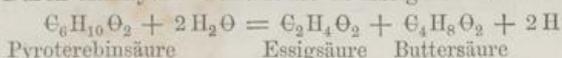
oxalsäureäthyläther, $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5')(\text{C}_2\text{H}_5')\text{O}\text{H} \\ \text{C}\text{O}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5') \end{array} \right\}$ mit Phosphorchlorür, wobei neben phosphoriger Salzsäure und Salzsäure Methylcrotonsäureäthyläther gebildet wird. Dieser mit Kali behandelt, liefert das Kaliumsalz der Säure, welches mit Schwefelsäure destillirt, die freie Methylcrotonsäure ergibt.

So wie die Angelicasäure liefert auch die Methylcrotonsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat Propionsäure und Essigsäure und ist der Angelicasäure überhaupt ausserordentlich ähnlich. Ihr Schmelzpunkt aber liegt höher, bei + 62°C. Es muss dahingestellt bleiben, ob diese Säure der Angelicasäure wirklich nur isomer ist. Man kann sie als Crotonsäure betrachten, in der 1 At. H des Radicals durch Methyl substituirt ist.

Pyroterebinsäure. Brenzterebinsäure.

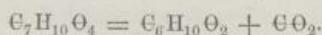


Farblose, ölige, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,01 specif. Gewicht, erst über 200° siedend, von buttersäureähnlichem Geruch und beissendem Geschmack; wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Durch Kalihydrat zerfällt sie in Essigsäure und Buttersäure:

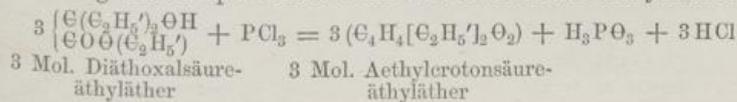


Die pyroterebinsauren Salze krystallisiren schwierig und sind in Wasser meist leicht löslich.

Die Pyroterebinsäure erhält man durch trockene Destillation der Terebinsäure, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ (s. weiter unten), welche dabei in Pyroterebinsäure und Kohlensäure zerfällt:



Aethylcrotonsäure: $\text{C}_4\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5')\text{O}_2$. Man erhält diese der Methylcrotonsäure homologe und der Pyroterebinsäure isomere Säure durch die Einwirkung des Phosphorchlorürs auf Diäthoxalsäureäthyläther:

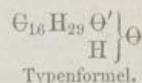
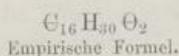


wobei nach obiger Formelgleichung Aethylcrotonsäureäthyläther gebildet wird. Dieser mit Kali behandelt, liefert das Kaliumsalz der Säure, welches, mit Schwefelsäure destillirt, die freie Säure ergibt.

Die Aethylcrotonsäure stellt grosse, glänzende, vierseitige, bei + 39,5°C. schmelzende Prismen dar von aromatischem Geruch. Die Krystalle sublimiren schon bei gewöhnlicher Temperatur, sind sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser. Die Aethylcrotonsäure ist eine starke Säure. Ihre Salze werden aber beim Abdampfen leicht

basisch. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert die Aethylcrotonsäure, gerade so wie die Pyroterebinsäure, unter Wasserstoffgasentwicklung Buttersäure und Essigsäure.

Hypogaeasäure.



Hypogaeasäure.

Diese, früher auch Physetölsäure genannte Säure, stellt eine farblose krystallinische Masse dar, welche schon bei 33°C. schmilzt, in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol und Aether leicht löslich ist und an der Luft sich rasch verändert, indem sie gelb wird und einen ranzigen Geruch annimmt. Mit 1 Mol. Brom vereinigt sie sich durch Addition zur Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{O}_2$, welche mit Alkalien behandelt, unter Ausscheidung von Brommetall Monobromhypogaeasäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{BrO}_2$, liefert. Bei fortgesetzter Behandlung mit alkoholischer Kalilauge bei 170° aber geht die Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{O}_2$ in die bromfreie Palmitolsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_2$, über, welche der unten zu beschreibenden Stearolsäure homolog ist. Behandelt man die Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{O}_2$ mit Silberoxyd und Wasser, so erhält man Oxyhypogaeasäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_3$; die letztere aber mit Alkalien und Wasser gekocht, geht unter Wasseraufnahme in Dioxyalmitinsäure: $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_4$, über. In ihrem chemischen Verhalten zeigt sie überhaupt grosse Analogie mit der unten zu beschreibenden Oelsäure und verwandelt sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure in die isomere, feste, bei 38°C. schmelzende Gaidinsäure.

Palmitolsäure.

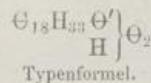
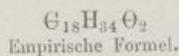
Oxyhypogaeasäure, Dioxyalmitinsäure.

Gaidinsäure.

Die Hypogaeasäure ist ein Bestandtheil des aus der Erdnuss (*Arachis Hypogaea*) gewonnenen Oels, ausserdem wurde sie auch im ölartigen Fette des Kopfes des Pottwalls (*Physeter macrocephalus*) aufgefunden.

Oelsäure.

Syn. Oleinsäure.



Oelsäure

Bei einer Temperatur von über 14°C. ist die reine Oelsäure eine wasserhelle, farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit von öligem 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°C., namentlich bis zu + 4°C. abgekühlt, bildet die Oelsäure eine weisse, feste krystallinische Masse, 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 nichtflüchtige, d. h. nicht ohne Zersetzung flüchtige Säure. Wird sie stark erhitzt, so zerfällt sie in mehrere Producte, worunter Sebacylsäure.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt die Oelsäure zu salpetriger Säure. Leitet man nämlich salpetrigsaures Gas in Oelsäure, so erstarrt die ganze Säure 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.

Geht bei der Behandlung mit salpetriger Säure in die isomere Elaïdinsäure über.

Wie alle übrigen Säuren der Oelsäurereihe liefert auch die Oelsäure bei der Behandlung mit Brom das Additionsproduct Oelsäuredibromid, $C_{18}H_{34}Br_2O_2$, welches bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilösung unter Abspaltung von HBr zunächst Monobromölsäure: $C_{18}H_{33}BrO_2$ liefert, bei überschüssigem Kali und in höherer Temperatur aber in die bromfreie

Stearolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, übergeht. Diese Säure krystallisirt in farblosen glänzenden Nadeln, die bei 48° schmelzen und bei $260^\circ C.$ unzersezt destilliren, in Aether und Alkohol löslich, unlöslich aber in Wasser sind. Die Säure ist einbasisch. Unter der Einwirkung der Salpetersäure in der Wärme verwandelt sie sich in

Stearolsäure.

Stearoxylsäure: $C_{18}H_{32}O_4$, schiefe, rhombische, bei 86° schmelzende Tafeln, unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether. Erleidet bis auf 200° erhitzt keine Veränderung. Neben der Stearoxylsäure entsteht bei der Behandlung der Stearolsäure mit Salpetersäure noch Azelaïnsäure, $C_9H_{16}O_4$ und ihr Aldehyd, $C_9H_{14}O_3$. Bei der Behandlung des Oelsäuredibromids: $C_{18}H_{34}Br_2O_2$, mit Silberoxyd und Wasser erhält man:

Stearoxylsäure.

Oxyölsäure: $C_{18}H_{34}O_3$ (noch nicht rein erhalten) und

Isodioxystearinsäure, $C_{18}H_{36}O_4$, weisse glänzende Krystallblätter, bei $+126^\circ C.$ schmelzend, löslich in heissem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser; sie ist eine dreiatomige, einbasische Säure.

Oxyölsäure n. Isodioxystearinsäure.

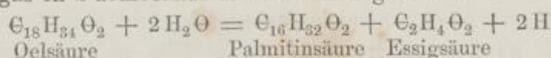
Auch beim Kochen der Oxyölsäure mit Wasser und Alkalien wird Isodioxystearinsäure gebildet.

Die Elaïdinsäure nimmt ebenfalls direct 1 Mol. Brom auf und liefert Elaïdinsäuredibromid: in Weingeist und Aether leicht lösliche, farblose, bei $+27^\circ$ schmelzende Krystalle. Natriumamalgam führt diese Verbindung wieder in Elaïdinsäure über.

Mit Salpetersäure von mittlerer Concentration erhitzt, geht die Oelsäure in Suberylsäure und ähnlich constituïrte Säuren über, mit rauchender Salpetersäure in der Wärme behandelt, liefert sie sämmtliche flüchtige Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ von der Ameisensäure bis zur Caprin-

270 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

säure. Mit Kalihydrat erhitzt, spaltet sie sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas in Palmitinsäure und Essigsäure:



Vorkommen und Darstellung.

Die Oelsäure ist als Glycerid in den meisten Fetten und fetten Oelen des Thier- und Pflanzenreiches enthalten, namentlich aber in vorwiegender 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 dem 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.

Oelsäure Salze.

Oelsäure Salze. Von den ölsauren Salzen sind die mit alkalischer Basis in Wasser löslich, 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.

Weniger genau studirte Säuren der Reihe:

Weniger genau gekannt sind die nachstehenden Säuren der Gruppe:

Damalursäure.

Damalursäure: $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$, eine im Harne des Menschen, der Pferde und Kühe aufgefundene ölige Säure von der Valeriansäure ähnlichem Geruch, von stark saurer Reaction und wenig löslich in Wasser. Ihre Salze sind zum Theil krystallisirbar.

Cimicinsäure.

Cimicinsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$, ist in den Blattwanzen: *Raphigaster punctipennis*, wie es scheint, als freie Säure enthalten und kann den Thieren, nachdem sie mit Wasser extrahirt sind, durch Aether entzogen werden. Gelbliche, ranzig riechende, krystallinische Masse, bei $+44^\circ\text{C}$. schmelzend, leichter wie Wasser und darin unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Die Salze mit Ausnahme der Alkalisalze nicht löslich.

Döglingsäure.

Döglingsäure: $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$, kommt in dem Thrane von *Balaena rostrata* vor und wird daraus in ähnlicher Weise wie die Oelsäure dargestellt. Sie ist bei 0° fest, noch unter 16° flüssig und ölartig und löst sich in Alkohol.

Erucasäure.

Erucasäure: $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$. Ein Bestandtheil des Samens des schwarzen und weissen Senfs und des Rüböls (Oel der Samen von *Brassica campestris oleifera*). Weisse nadelförmige Krystalle, unlöslich in Wasser,

löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 34° und wird an der Luft unter Sauerstoffabsorption allmählich ranzig.

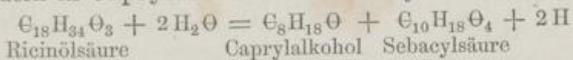
Sie liefert denen der Oelsäure völlig analoge und mit ihnen homologe Derivate, nimmt 1 Mol. Brom auf und giebt Erucasäuredibromid: $C_{22}H_{42}Br_2O_2$, welches bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge Monobromerucasäure: $C_{22}H_{41}BrO_2$, und Behenolsäure: $C_{22}H_{40}O_2$, liefert. Salpetersäure verwandelt die letztgenannte Säure in Dioxybehenolsäure: $C_{22}H_{40}O_4$, Brassylsäure: $C_{10}H_{20}O_4$, und ein Oel: $C_{11}H_{20}O_3$, wahrscheinlich der Aldehyd der Brassylsäure. Mit Silberoxyd und Wasser behandelt, verwandelt sich Erucasäuredibromid in Oxyerucasäure: $C_{22}H_{42}O_3$, und in Dioxybehenolsäure: $C_{22}H_{44}O_4$. Auch die mit der Erucasäure isomere, der Elaidinsäure homologe Brassidinsäure ist dargestellt. Sie addirt sich wie Elaidinsäure und Gaidinsäure zu 1 Mol. Brom.

Ob alle zur Oelsäurereihe gezählte Säuren wirklich unter sich homolog sind, ist zweifelhaft und bemerkenswerth, dass den Säuren von der Angelicasäure aufwärts die Fähigkeit, sich direct mit 1 Mol. Wasserstoff zu vereinigen, abzugehen scheint.

In dem Ricinusöl ist eine der Oelsäure ähnliche Säure enthalten: Ricinölsäure. Ricinölsäure: $C_{18}H_{34}O_3$, die sich von der Oelsäure durch ihre Zusammensetzung und namentlich auch dadurch unterscheidet, dass sie an der Luft keinen Sauerstoff aufnimmt und bei der trockenen Destillation nicht Sebacylsäure, sondern Oenanthaldehyd und Oenanthylsäure giebt.

Durch salpetrige Säure wird sie in die isomere Ricinelaïdinsäure verwandelt.

Mit Kalihydrat spaltet sich diese Säure nicht, wie jene der oben abgehandelten Gruppe, in zwei Säuren der Gruppe $C_nH_{2n}O_2$, worunter Essigsäure, sondern in Caprylalkohol und Sebacylsäure:



Ausserdem wird dabei Methylönanthon, $C_8H_{16}O$, gebildet.

Die sogenannten trocknenden Oele, wozu Leinöl und Mohnöl gehören, enthalten ebenfalls eine eigenthümliche von der gewöhnlichen Oelsäure verschiedene Säure. Sie verändert sich an der Luft sehr leicht, giebt mit salpetriger Säure keine Elaidinsäure und ihre Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel: $C_{16}H_{28}O_2$. Man hat sie Olinsäure genannt.