

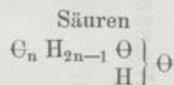
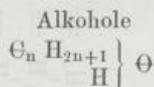
Specieller Theil.

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 Methylreihe, bei den Säuren als Säureradiale der Ameisensäurereihe oder der fetten Säuren bezeichnet werden. Nachstehende Tabelle enthält dieselben zusammengestellt:

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

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

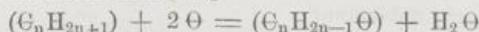
I. Verbindungen der Alkoholradicale.

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.

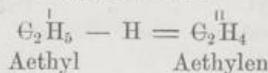
114 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

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:



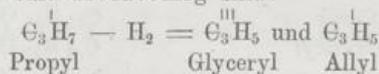
Durch Verlust von 1 At. H gehen sie in zweiatomige,

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

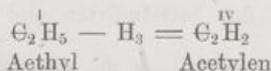


durch Verlust von 2 Aeq. H in ein- oder dreiatomige neue Radicale über.

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.

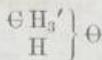
Die Verbindungen der Alkoholradicale bieten nicht nur das genauest erforschte und vollständigste Beispiel der Homologie dar, sondern sie enthalten auch Repräsentanten aller Arten chemischer Verbindungen: Säuren, Basen, indifferente Stoffe, Verbindungen vom Charakter des Wasserstoffs, der Metalloxyde, 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.

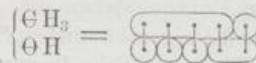
Radical: Methyl $\text{C}H_3$

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.

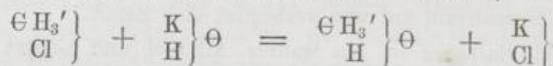
Darstellung.

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;



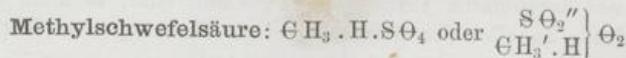
Das Radical Methyl enthaltende Derivate des Methylalkohols.

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

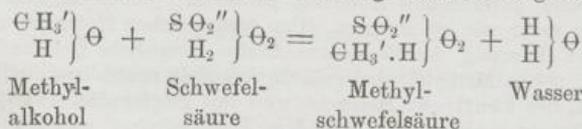
Aethersäuren u. zus. Aether des Methyls.

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.

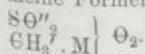


Diese Säure entsteht beim Vermischen von Methylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure und zwar nach folgender Formelgleichung:



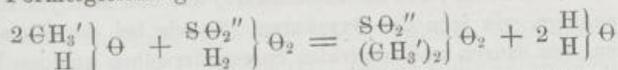
Zur Abscheidung der reinen Säure verdünnt man mit Wasser, sättigt mit kohlensaurem Baryt, filtrirt und dampft ab, wobei sich das methylschwefelsäure Baryum in Krystallen abscheidet. Durch Auflösen dieses Salzes in Wasser, vorsichtiges Ausfällen des Baryts durch verdünnte Schwefelsäure

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:



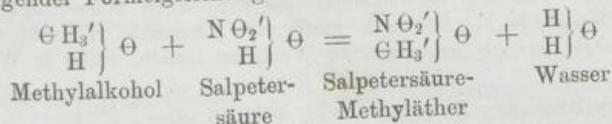
2 Mol. Methyl- Schwefel- Schwefelsäure- 2 Mol.
alkohol säure Methyläther Wasser

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:



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

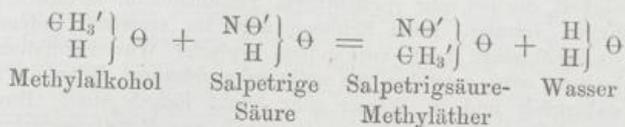
Farblose, schwach ätherartig riechende Flüssigkeit von 1,182 specif. Gew. und bei 66° C. siedend. Brennt angezündet mit gelber Flamme, der Dampf derselben detonirt bis auf 180° C. erhitzt. In Wasser wenig löslich.

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.

120 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

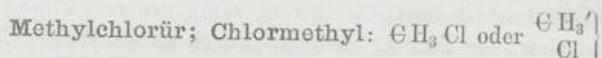
Entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in Methylalkohol, nach der Formelgleichung:



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

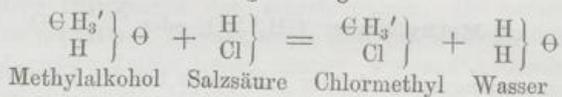
Haloidäther
des Methyls.

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.

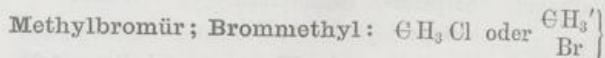


Chlor-
methyl.

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

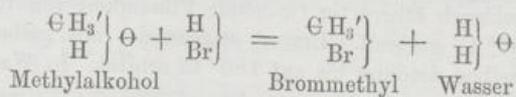


Man erhitzt 1 Thl. Methylalkohol mit 2 Thln. Chlornatrium und 3 Thln. Schwefelsäure. Das sich entwickelnde Gas wird über Wasser aufgefangen. Farbloser Dampf, bei -18° noch gasförmig, ätherartig riechend und mit grünesäuerter Flamme brennend. In Weingeist löslich, wenig in Wasser.



Brom-
methyl.

Seine Bildungsweise ist der des Chlormethyls völlig analog:

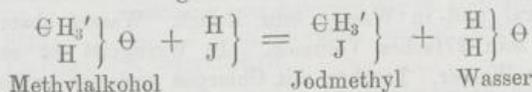


Man löst 50 Thle. Brom in 200 Thln. Methylalkohol, bei niedriger Temperatur und Abschluss des Sonnenlichts und trägt allmählich 7 Thle. trockenen Phosphor ein. Man destillirt bei guter Abkühlung, rectificirt das Destillat und reinigt es durch Waschen mit kaltem Wasser, dann mit alkalischem Wasser und 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: $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ oder $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5' \\ \text{J} \end{array} \right\}$

Man erhält diese Methylverbindung durch dieselbe Reaction; nämlich durch Wechselersetzung 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: $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ oder $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5' \\ \text{F} \end{array} \right\}$

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.

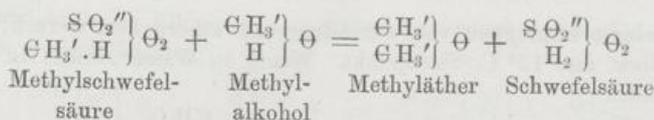
Die zusammengesetzten Aether und Haloidäther organischer Säuren werden wir erst bei den betreffenden Säuren, zu deren Salzen sie gewissermaassen zählen, besprechen.

2. Uebertragung des Methyls in das Molekül des Methylalkohols.

Indem im Methylalkohol $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5' \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$ das typische Wasserstoffatom ebenfalls durch Methyl substituirt wird, entsteht der

Methyläther; Methyloxyd: $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5' \\ \text{C}_2\text{H}_5' \end{array} \right\} \Theta$ oder $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \Theta \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\}$

Der 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.

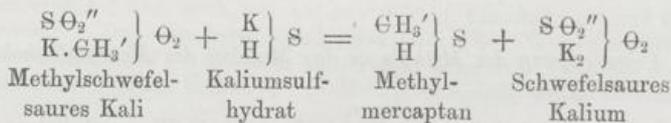
Sulfo-
derivate
des Methyls.

Sulfo-derivate 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 Methyl-derivate, in welchen ein Rest der Schwefelsäure: S Θ₃H 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 $\left\{ \begin{array}{l} \Theta \text{H}_3 \\ \text{S H} \end{array} \right.$

Methyl-
mercaptan.

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.

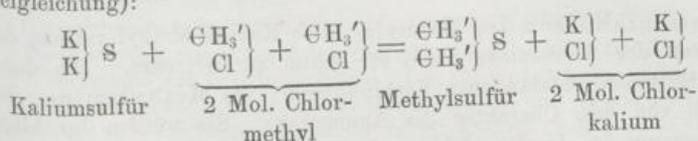
Der Name Mercaptan wurde bereits S. 87 erläutert.

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 $\left\{ \begin{array}{l} \Theta \text{H}_3 \\ \text{S} \\ \Theta \text{H}_3 \end{array} \right.$

Methyl-
sulfür.

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

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

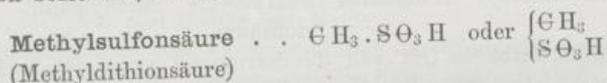


Man leitet in eine Auflösung von Kaliumsulfür in Holzgeist Chlormethylgas bis zur Sättigung ein und destillirt unter starker Abkühlung und fortwährendem Einleiten des Chlormethyls.

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

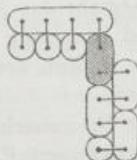
Auch ein Methylbisulfid, $(\text{C} \text{H}_3)_2 \text{S}_2$, und Methyltrisulfid, $(\text{C} \text{H}_3)_2 \text{S}_3$, den Polysulfureten des Kaliums entsprechend und unter deren Mitwirkung gebildet, sind dargestellt. Sie verhalten sich im Allgemeinen dem Methylsulfür ähnlich. Methylbi- u. trisulfid.

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

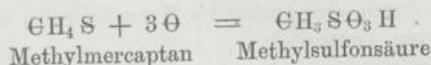


Diese Säure enthält einen Rest der Schwefelsäure, welcher durch eine Verwandtschaftseinheit des Schwefelatoms mit dem Kohlenstoff in directer Bindung steht. Graphisch kann ihre Structur in nachstehender Weise versinnlicht werden: Methylsulfonsäure.

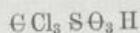
Die einfachste Bildungsweise Oxydation des Methylmercaptans



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:



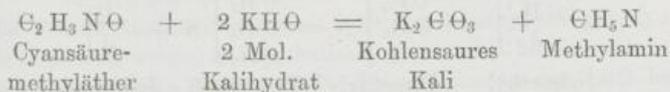
aus dieser kann durch Zink unter Mitwirkung des galvanischen Stroms allmählich sämmtliches Chlor entfernt und wieder durch Wasserstoff ersetzt werden. Hierbei entsteht zuerst Dichlormethyl-, dann Chlor-methylsulfonsäure.

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:



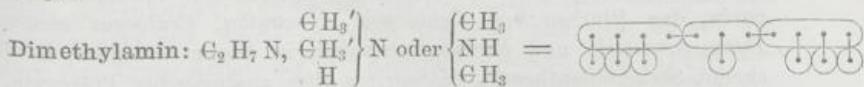
Sonstige
Bildungs-
weisen.

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

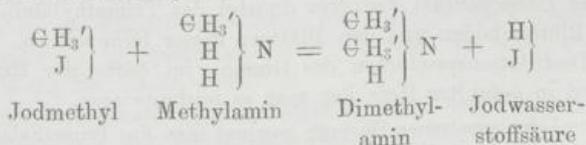
Methylamin findet sich ausserdem unter den Producten der trockenen Destillation der Knochen, des essigsäuren Kalks und soll auch im Steinkohlentheer enthalten sein. Bei der Einwirkung von Salmiak auf Methylalkohol bei 300° C. erhält man Chlormethylamin.

Bei der Darstellung des Methylamins leitet man das auf die eine oder andere Weise entwickelte Methylamin (am besten durch Kochen von cyansaurem Methoxyd 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.

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.

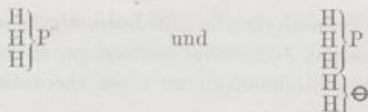
Auf die theoretische Bedeutung dieser merkwürdigen Verbindungen gehen wir weiter unten ein.

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:

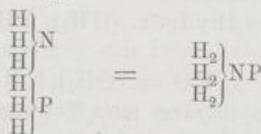


Phosphorwasserstoff

Phosphorwasserstoff-Wasser

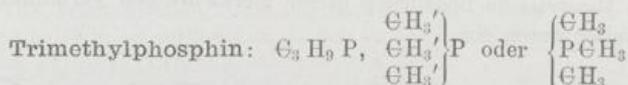
in ganz analoger Weise durch Substitution des Wasserstoffs durch Alkoholaradiale ableiten lassen.

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



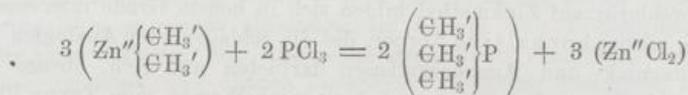
abgeleitet werden müssen, also vom Typus Ammoniak secundäre Form, in welchem die Hälfte des Stickstoffs durch Phosphor vertreten ist.

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:



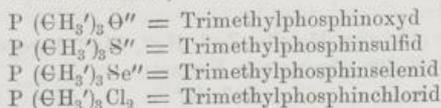
3 Mol. Zink- 2 Mol. Phos- 2 Mol. Trimethyl- 3 Mol. Chlor-
methyl phorchlorür phosphin zink

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:

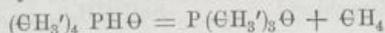


Tetramethylphosphoniumhydroxyd: $(\text{C}_3\text{H}_9')_4\text{PH}\Theta$ liefert.

(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

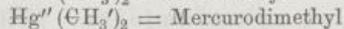
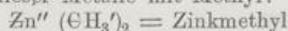


In der That lassen sich derartige Moleküle nicht mit weiteren Elementen oder Radicalen vereinigen. Die Verbindung $Na'CH_3'$: Natriummethyl, ist eine gesättigte.

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

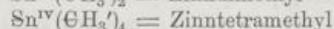
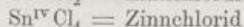
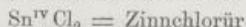


Die Verbindungen dieser Metalle mit Methyl:



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.

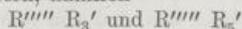
Zu den vierwerthigen Metallen zählt das Zinn Sn^{IV} (118). Den zwei Chlorverbindungen dieses Metalls: dem Zinnchlorür und Zinnchlorid, entsprechen wirklich auch zwei Methylverbindungen:



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.

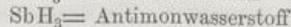
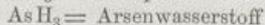
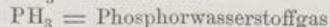
Die Elemente dieser Gruppe würden daher Verbindungen von zwei Sättigungsverhältnissen liefern, nämlich



oder

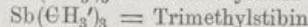
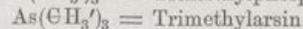
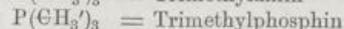
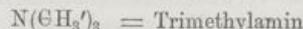


Dem ersten Sättigungsverhältniss entsprechen die Verbindungen:



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

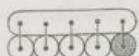
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{J}$ oder $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{HJ}$ = Tetramethylammoniumjodür

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

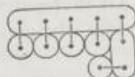
$\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{J}$ oder $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{HJ}$ = Tetramethylarsoniumjodür

$\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{J}$ 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

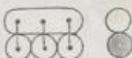


z. B. Chlorammonium
oder Tetramethylammoniumjodür

Ammoniumhydroxyd
Tetramethylammoniumhydroxyd

worin \odot ein einatomiges Element oder Radical bedeutet.

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



z. B. Chlorammonium
Tetramethylammoniumjodür



Ammoniumhydroxyd
Tetramethylammoniumhydroxyd

worin \ominus Chlor bedeutet.

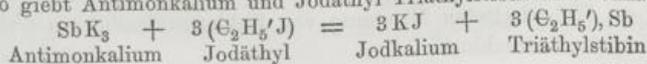
Für letztere Ansicht wird die grosse Unbeständigkeit der dem Sättigungsverhältniss R, R_5' entsprechenden Verbindungen, der Umstand, dass sie sich bei gelindem Erwärmen schon zersetzen, oder beim Uebergang in den gasförmigen Zustand die Erscheinung der Dissociation (vergl. S. 483 Bd. I 3te Aufl.) zeigen (so zerfällt Chlorammonium beim Uebergang in Dampf in Ammoniak- und Salzsäuredampf), endlich die sonst so ausgesprochene Dreierwerthigkeit 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	$= \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \left\{ \begin{array}{l} \Theta \\ \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right\}$	} Sättigungsverhältniss As R ₃ '
Kakodylsulfid	$= \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right\}$	
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	$= \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \Theta(\Theta\text{H})$	} As R ₅ '
Kakodylchlorid	$= \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{Cl}_3$	

Schema der Kakodylverbindungen.

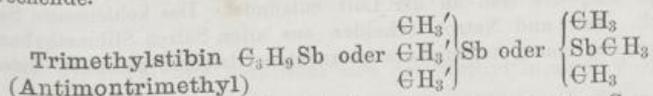
Aus dieser Zusammenstellung folgt, dass sich das Kakodyl bald wie ein einatomiges (gegenüber dem Sättigungsverhältniss As R₃') bald wie ein dreiatomiges Radical verhält (gegenüber dem Sättigungsverhältniss As R₅').

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.

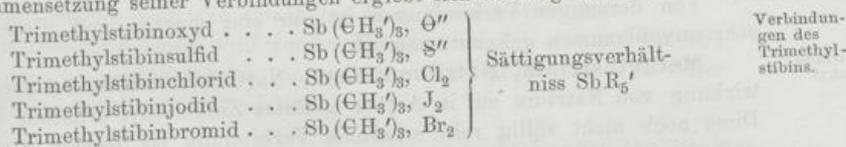
Methyl und Antimon.

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



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. Trimethylstibin.

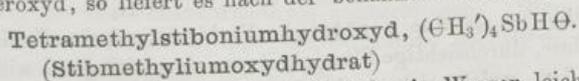
Man erhält es, indem man wasserfreies Jodmethyl mit einem Gemenge von Antimonkalium und Quarzsand aus einem kleinen Kolben destillirt. Es tritt eine heftige Reaction ein, in Folge deren das überschüssige Jodmethyl sich verflüchtigt. Bei stärkerem Erhitzen destillirt das Trimethylstibin über. Die Zusammensetzung 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, $(\text{C}_3\text{H}_3')_4\text{SbJ}$ oder $(\text{C}_3\text{H}_3')_3\text{SbHJ}$, 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 Stibmethylumoxydhydrat.

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.

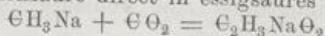
In den Stibmethylumverbindungen wird das Antimon durch die gewöhnlichen Reagentien nicht angezeigt, auch wirken sie weder giftig noch brechennerregend.

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.

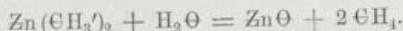
Zinkmethyl.

Zinkmethyl, Methylzink, Zn''(EH₃)₂ oder Zn'' $\begin{matrix} (EH_3) \\ (EH_3) \end{matrix}$

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

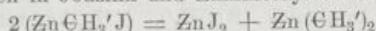
Selbstentzündlichkeit nicht mit, damit gemengt verbrennen aber diese Gase erhitzt mit einer Flamme, aus der sich auf hineingehaltene kalte Körper schwarze Flecken von metallischem Zink absetzen. Seine Dämpfe sind sehr giftig.

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



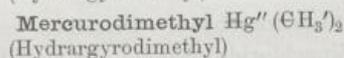
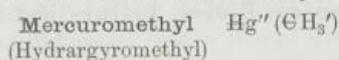
Das Zinkmethyl entsteht, wenn man Jodmethyl in einem zugeschmolzenen starken Glasrohre mit metallischem Zink längere Zeit bis auf 150° C. erhitzt. Bildung.

Hierbei bildet sich zuerst eine nichtflüchtige Verbindung: $\text{Zn}''\left\{\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5' \\ \text{J} \end{matrix}\right.$, 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 $\text{Hg}''(\text{C}_2\text{H}_5')\text{Cl}$ und die Jodverbindung $\text{Hg}''(\text{C}_2\text{H}_5')\text{J}$.

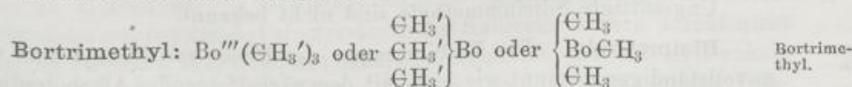
Das Mercurodimethyl ist eine farblose bei 95° C. siedende Flüssigkeit, welche nicht den Charakter eines Radicals besitzt. Quecksilbermethyl.

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

Magnesiummethyl: $\text{Mg}''(\text{C}_2\text{H}_5')_2$, ist eine leicht bewegliche, stark riechende, selbstentzündliche Flüssigkeit, welche sich mit Wasser sofort in Sumpfgas und Magnesia zersetzt. Magnesiummethyl.

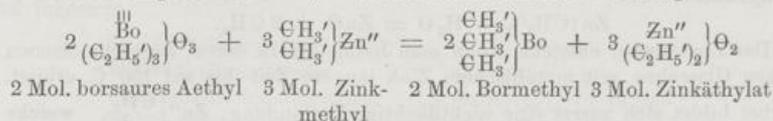
Methyl und dreiverthige Metalle oder metallähnliche Elemente.

Die Antimon- und Arsenmethyl haben wir als der Stickstoffgruppe zugehörig an die Phosphormethyl angegeschlossen. Hier erwähnen wir als eines nicht in die Gruppe des Stickstoffs gehörigen, dreiverthigen 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:



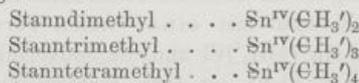
Das Bormethyl verbindet sich mit Ammoniak und mit Metalloxyden. Die Verbindung mit Ammoniak, $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, NH_3 , krystallisirt aus ätherischer Lösung in dendritischen Krystallen und ist sehr flüchtig.

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:

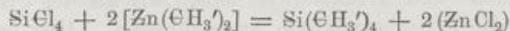


Von diesen Verbindungen verhalten sich die beiden ersten als wahre Radicale und zwar Stanndimethyl als zweiatomiges, Stanntrimethyl als einatomiges Radical. Stanntetramethyl dagegen, als dem äussersten Sättigungsverhältniss entsprechend, stellt ein gesättigtes Molekül dar.

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:



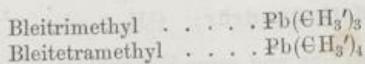
als eine farblose, bei 30°C . siedende in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist.

Ungesättigte Siliciummethyl sind nicht bekannt.

Bleimethyl.

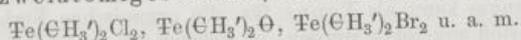
Bleimethyl: Die Verbindungen des Bleies mit Methyl sind viel unvollständiger gekannt wie jene mit dem nächstfolgenden Alkoholradical:

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



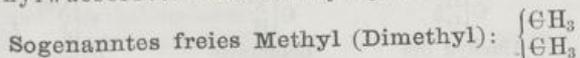
Beide Verbindungen entsprechen nicht einem zweiwerthigen, sondern einem vierwerthigen Metall und in der That verhält sich das Bleitrimethyl wie ein einatomiges Radical und liefert die gesättigte Verbindung $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ Bleitrimethylchlorid.

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.

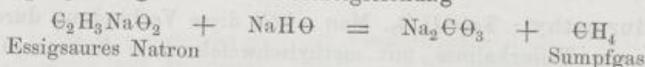
mina Chlorgas und Methylgas ohne Volumenverminderung zu Chlorwasserstoffsäure und einem anderen noch nicht genau studirten Gase.

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.

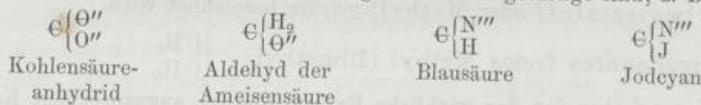
Mit seinem gleichen Gewichte feuchten Chlorgases gemischt, verwandelt sich das Grubengas in Methylchlorür und Chlorwasserstoff: $\text{C}\text{H}_4 + 2\text{Cl} = \text{C}\text{H}_3\text{Cl} + \text{HCl}$.

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.:

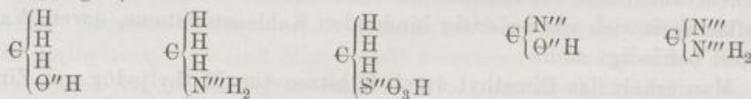


Grubengas Methylchlorür Methylenchlorür Chloroform Chlorkohlenst.

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.

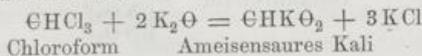
Die physiologischen Wirkungen des Chloroforms sind sehr merkwürdig. Eingeathmet ruft es nämlich, bald mehr bald minder rasch, einen Zustand von Gefühl- und Bewusstlosigkeit hervor, der so vollständig ist, dass die schwersten chirurgischen und geburtshülflichen Operationen an auf diesem Wege anästhesirten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

Physiologi-
sche Wir-
kungen 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 ameisensaures 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, essigsauerm 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 kohlensau-

142 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

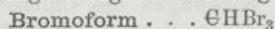
rem Natron, entwässert dann durch Chlorcalcium, und rectificirt. Die leichtere Schicht enthält ebenfalls noch etwas Chloroform, welches durch Destillation erhalten werden kann.

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:



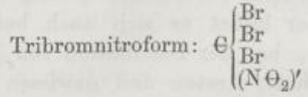
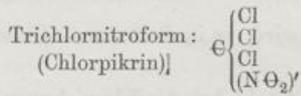
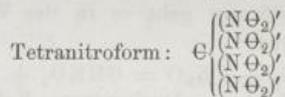
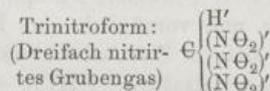
Bromoform und Jodoform.

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.

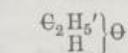
Aethylverbindungen.

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

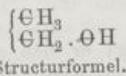
Das Radical Aethyl, den nächst höheren Homologen des Methyls kann man als Methyl CH_3 betrachten, in welchem ein Atom H durch Methyl selbst wieder substituirt ist, also $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ oder $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$. Es ist einatomig, weil von den sechs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

Aethylalkohol.

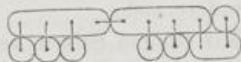
Syn. Alkohol, Weinalkohol, Weingeist, *Spiritus vini alcoholicus*, Aethyloxyhydrat.



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.

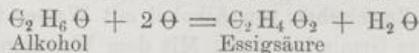
Mit einigen Salzen vereinigt er sich chemisch in der Art, dass er gewissermassen die Rolle des Krystallwassers spielt, so namentlich mit Chlorcalcium und salpetersaurer Magnesia. Diese Verbindungen werden Alkoholate genannt.

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:



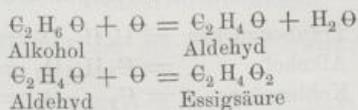
Sehr rasch aber erfolgt die Oxydation des Alkohols, auch des con- centrirten, durch Platinmohr. Auch eine Platindrahtspirale, in den Docht einer brennenden Weingeistlampe befestigt, fährt fort zu glühen, wenn man die Flamme rasch ausbläst, indem der Alkohol dabei in mehrere Oxydationsproducte sich verwandelt (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 ersonnenen Methoden fasst man unter der Bezeichnung Alkoholometrie zusammen. Den gewöhnlichen alkoholometrischen Methoden liegt die Thatsache zu Grunde, dass das specifische Gewicht des Weingeistes sich mit seinem Wassergehalte erhöht. Würde beim Vermischen von Wasser mit Alkohol keine Contraction des Gemisches eintreten, so liessen sich die specifischen Gewichte der Gemische berechnen, so aber mussten zur Entwerfung einer Tabelle, die genau angiebt, was der Alkoholgehalt eines Weingeistes von bestimmtem specifischen Gewichte ist, die specifischen Gewichte solcher Gemische, bei gleichen Temperaturen durch Versuche bestimmt werden. 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.

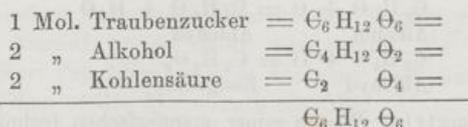
Aräometer
von
Baumé
und Beck.

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-

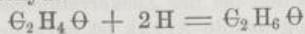
ter Zusa
statu na

Au
von Aet
man ölk
destillir

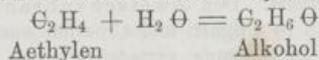
Du
ebenfall
Der
schen Cl
Er dient
Auflösun
anatomis
der anal
rial in
geistiger

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
haltiger
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 zur
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

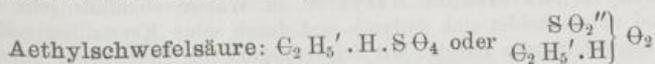
ist.
in A

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.

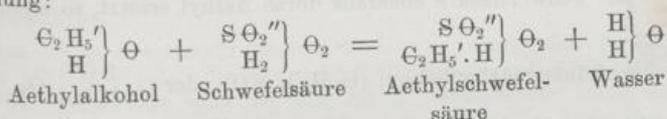
Das Radical Aethyl enthaltende Derivate des Aethylalkohols.

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.



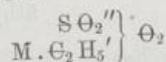
Diese Säure entsteht in analoger Weise wie die Methylschwefelsäure beim Vermischen von Schwefelsäure und Aethylalkohol nach der Formelgleichung:



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

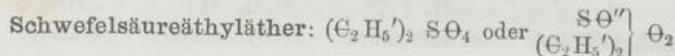
150 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Kalkhydrat schwefelsaures Salz und Alkohol. Für sich destillirt, geben sie das sogenannte schwere Weinöl, eine ölartige, 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.

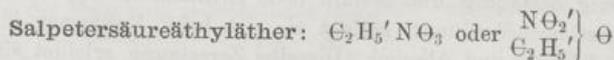
Wird in der Aethylschwefelsäure das noch übrige typische Wasserstoffatom der Schwefelsäure ebenfalls durch Aethyl ersetzt, so erhält man den



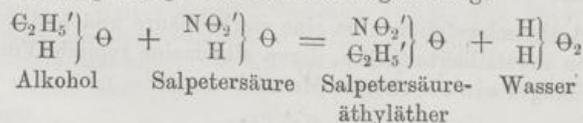
Schwefelsäureäthyläther.

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: $[(C_2H_5)_2 O + S O_3 = (C_2H_5)_2 S O_4]$.



Seine Bildung erfolgt nach der Formelgleichung:

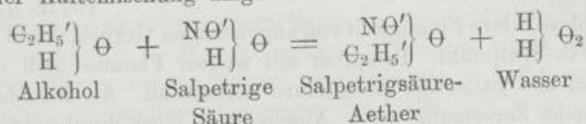


Salpetersäureäthyläther.

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 $\left. \begin{array}{c} N\Theta' \\ C_2H_5' \end{array} \right\} \Theta$

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 $\left. \begin{array}{c} Bo''' \\ (C_2H_5')_3 \end{array} \right\} \Theta^3$

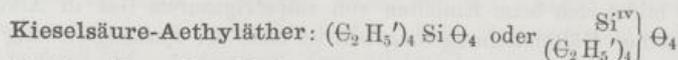
Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, brennend gewürzhaftem Geschmack, 0,885 specif. Gew. und 119° Siedpunkt. Ist entzündlich und brennt mit schön grüner Flamme unter Entwicklung weisser Borsäuredämpfe. Löst sich in Wasser, Weingeist und Aether, zersetzt sich aber in wässriger 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.

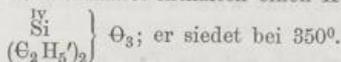
Es scheinen auch noch andere Verbindungen des Aethyls mit der Borsäure zu existiren. Sie sind aber noch nicht genügend studirt.



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.

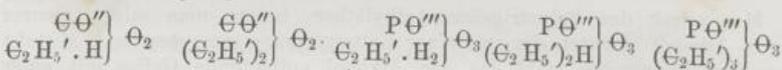
Man erhält den Kieselsäureäther durch Einwirkung von Chlorsilicium auf Alkohol und Destillation. Die bei höherer Temperatur übergehenden Antheile des Destillates enthalten einen Kieselsäureäther von der Zusammensetzung:



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

Aethyl-derivate der Kohlen-säure, Phosphorsäure u. schwefligen Säure.

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



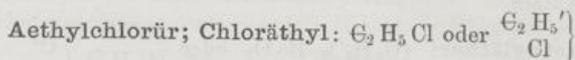
Aethyl- Kohlen-säure- Aethylphosphor- Phosphorsäure-
kohlen-säure Aethyläther säuren Aethyläther

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

Schweflig-säureäthyläther

Haloidäther des Aethyls.

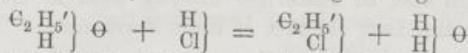
Haloidäther des Aethyls. Von ihnen gilt alles bei dem Haloidäther des Methyls Gesagte. Es sind die Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorverbindungen des Aethyls.



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

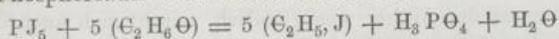
durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in ein erwärmtes Gemisch von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure und gleichzeitige Destillation. Das Destillat leitet man in eine tubulirte, halb mit lauwarmem Wasser gefüllte Flasche und aus dieser in eine schmale cylindrische Flasche, die in

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 spezifisches 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.

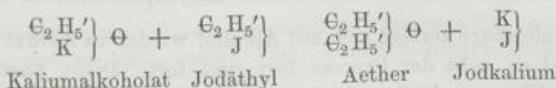
Zersetzungen.

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
cesse,
gehal
hydr
schw
setze
sonac
Köm
hol z



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

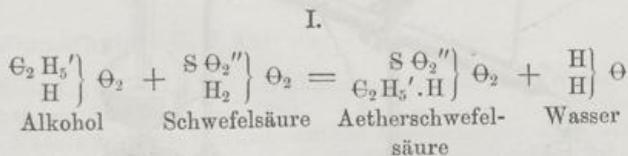
Wenn man Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 140° C. destillirt, so enthält das Destillat Aether, Wasser und Alkohol (bei nicht gut geleiteter Operation enthält es noch andere Producte, wie Weinöl, schweflige Säure u. a.), in der Retorte bleibt unveränderte Schwefelsäure, 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.

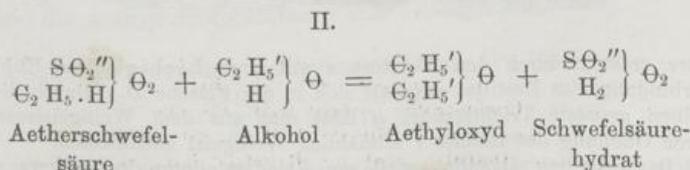
Nach der nun herrschenden Ansicht ist die Aetherbildung das Product zweier gleichzeitiger neben einander verlaufender chemischer Prozesse, die obgleich zeitlich nicht getrennt, doch theoretisch auseinander gehalten werden müssen.

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.

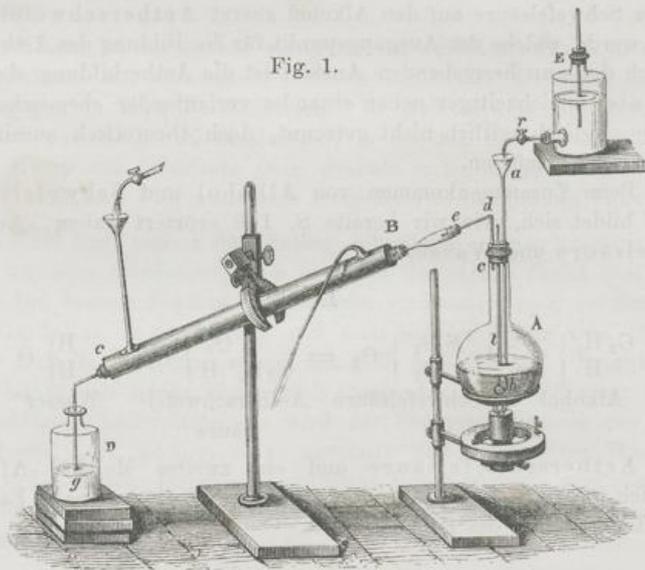
Das zweckmässigste Verfahren zur Gewinnung des Aethers ist folgendes:

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.

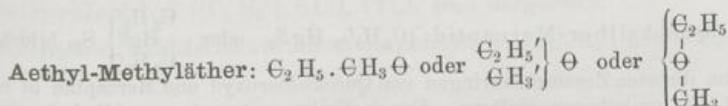
3. *Uebertragung des Methyls in das Molekül des Aethylalkohols und Uebertragung des Kaliums in das Molekül desselben.*

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.

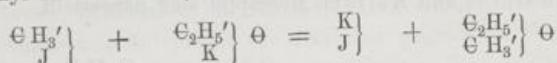
Aethylate aber nennt man vom Aethylalkohol sich ableitende Verbindungen, in welchen der typische Wasserstoff des Alkohols durch einwerthige Metalle ersetzt ist.

Derartige Verbindungen beider Classen sind:

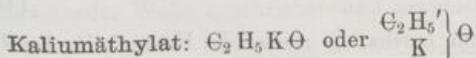


Erhält man durch Einwirkung von Jodäthyl auf Kalium-Methylat, oder von Jodmethyl auf Kaliumäthylat.

Aethyl-Methyläther.



Bei 11° C. siedende ätherische Flüssigkeit.



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

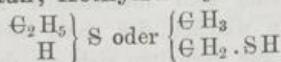
Kaliumäthylat.

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 Triäthylsulf.

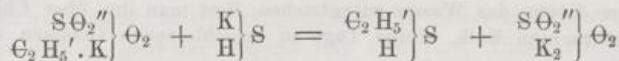
Sulfoderivate des Aethyls.

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 $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5' \\ \text{Hg}'' \\ \text{C}_2\text{H}_5' \end{array} \right\} \text{S}_2$, 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 $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5' \\ \text{C}_2\text{H}_5' \end{array} \right\} \text{S}$ oder $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{S} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$

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.

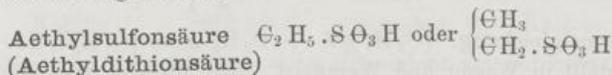
Sulfo-
derivate des
Aethyls, in
welchen der
Schwefel als
vierwerthiges
Element
fungirt.

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

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.

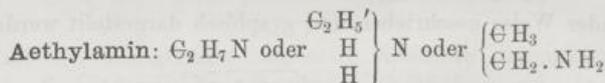
Oelartige Flüssigkeit, in Wasser und Alkohol leicht löslich, von unangenehm saurem Geschmack, in der Kälte krystallisirbar, erst in hoher Temperatur zersetzt. Die Salze sind in Wasser leicht löslich, krystallisirbar und ziemlich beständig. Beim Schmelzen mit Kalihydrat verwandeln sie sich in schwefligsaures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

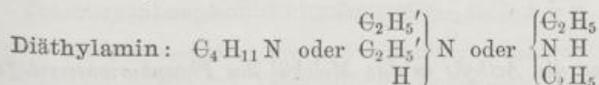
Leichtbewegliche, bei $+ 18^\circ\text{C}$. siedende Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch, in Wasser in allen Verhältnissen löslich. Es schmeckt kaustisch, reagirt stark alkalisch und verbindet sich mit Säuren zu den Aethylaminsalzen. Im wasserfreien Zustande ist es brennbar und brennt mit gelblicher 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: $2 (\text{C}_2\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl})$, PtCl_4 , in orangefarbenen 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.

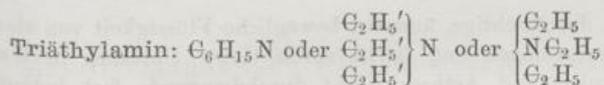
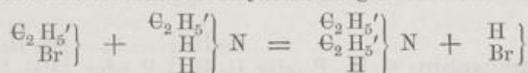
Bildungs- und Darstellungsweise des Aethylamins ist der des Methylamins vollkommen analog. Von besonderem Interesse ist seine Bildung durch einfache Wasserstoffaddition zu Cyanmethyl, d. h. bei der Einwirkung von Wasserstoff in *statu nascendi* auf Cyanmethyl: $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN} + 4\text{H}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



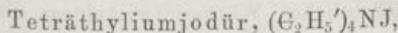
Leichte, farblose, stark alkalische, flüchtige und brennbare Flüssigkeit, die in Wasser nicht sehr löslich ist.

Triäthylamin.

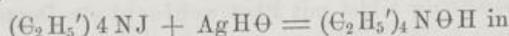
Bildet mit Säuren wohlcharakterisirte Salze. Das Platindoppelsalz ist ausserordentlich löslich in Wasser, aus der Lösung krystallisirt es in prachtvollen morgenrothen Krystallen.

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:

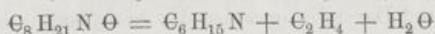


Teträthylumhydroxyd, (Teträthylumoxydhydrat), $(\text{C}_2\text{H}_5')_4\text{N}\Theta\text{H}$, verwandelt wird.

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):



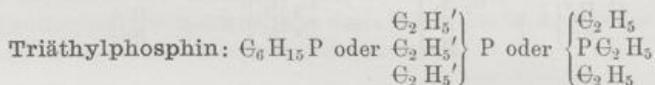
Mit Säuren bildet es krystallisirbare, sehr leicht lösliche Salze. Das Platindoppelsalz krystallisirt in dem Ammoniumplatinchlorid ähnlichen orangegelben octaëdrischen Krystallen. Ausser dem Teträthylumjodür giebt es noch ein Tri- und Pentajodid; ersteres bildet bläulich schwarz auf der Oberfläche lasurblaue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



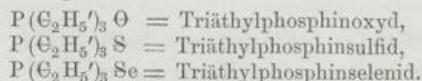
Triäthylphosphin.

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.

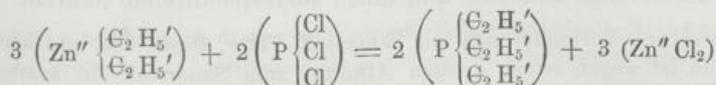
Das Triäthylphosphin ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, an der Luft aber wird es sauer, indem es sich oxydirt. Mit Säuren verbindet es sich langsam aber unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, die sich sogar bis zur Entzündung steigern kann. Die meisten der Verbindungen mit Säuren sind krystallisirbar,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

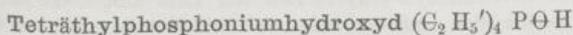


Das Triäthylphosphin wird in ganz analoger Weise erhalten, wie das Trimethylphosphin, nämlich durch Einwirkung des Phosphorchlorürs auf Zinkäthyl nach der Formelgleichung:



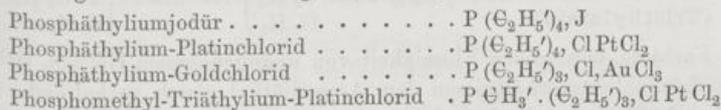
Triäthylphosphin vereinigt sich mit Aethyljodür direct zu

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. Teträthylphosphoniumhydroxyd.

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:

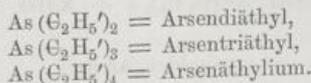


Metallverbindungen (Organometalle) des Aethyls.

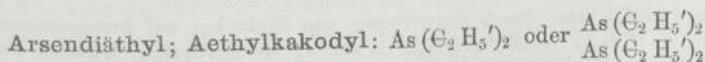
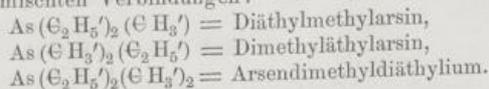
Auch hier können wir uns auf die allgemeinen Bemerkungen beziehen, die wir den betreffenden Methylverbindungen vorangeschickt haben. Die wichtigeren derartigen Verbindungen sind folgende:

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 Arsendiäthyl.

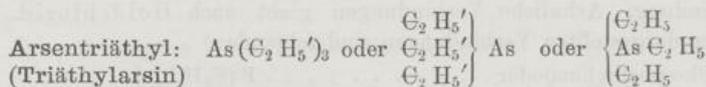
Temperatur. Verbindet sich mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod und Schwefel und ist wegen seiner grossen Affinität zum Sauerstoff ein kräftiges Reductionsmittel. Es reducirt die Oxyde der edlen Metalle und reducirt Schwefelsäure zu schwefliger Säure.

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.

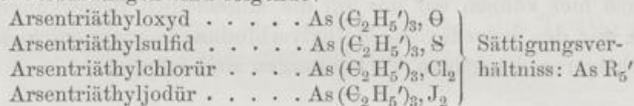
Man erhält das Arsendiäthyl neben Arsenetriäthyl bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsennatrium. Das Arsendiäthyl geht bei der Destillation in einer Kohlensäureatmosphäre gegen das Ende der Destillation über.



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:

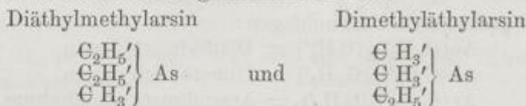


Das Arsenetriäthyl oxyd verbindet sich mit Salpetersäure. Sonstige Verbindungen desselben mit Säuren kennt man nicht.

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 Dime-
thyläthyl-
arsin.

Ausserdem kennt man die gemischten Arsine:



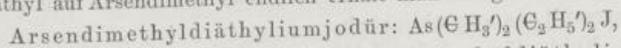
ersteres erhält man durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Arsenmonomethyljodür: $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{J} + \text{Zn}''(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{Zn}''\text{J}_2 + \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; letzteres bei der Behandlung von Arsendimethyljodür mit Zinkäthyl. Beides sind bewegliche,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

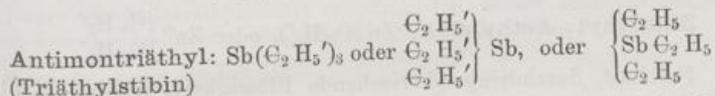
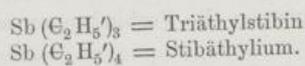
Auch durch Einwirkung von Jodäthyl auf gepulvertes Arsen in zugeschmolzenen Röhren wird Arsenäthylumjodür erhalten. Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsendimethyl endlich erhält man die gemischte Verbindung



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.

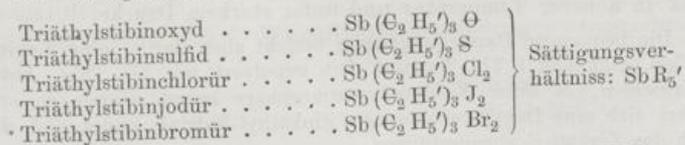
Aethyl und Antimon.

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:

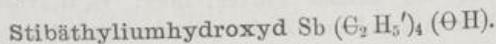


Wasserhelle dünne Flüssigkeit von 1,324 specif. Gew., bei 158° C. ^{Triäthyl-} ^{stibin.} siedend. Riecht zwiebelartig, raucht an der Luft und verbrennt bald mit leuchtender Flamme. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Es oxydirt sich schon beim Stehen seiner alkoholischen Lösung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

Aethyl und einwerthige Metalle.

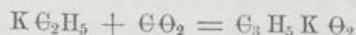
Kalium-
äthyl und
Natrium-
äthyl.

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.

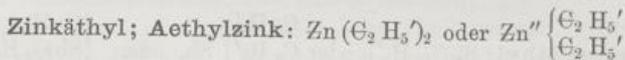
Mit Kohlensäure behandelt verwandelt sich das Kaliumäthyl in propionsaures Kalium:



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 spezifisches 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.

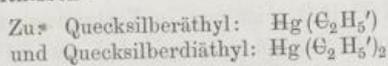
Darstellung.

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.

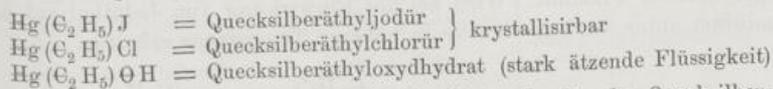
Die ätherische Lösung des Zinkäthyls geht bei Sauerstoffzutritt in Aethyloxyd-Zinkoxyd, ein weisses Pulver, über: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{Zn O}$, welches mit Wasser sich in Alkohol und Zinkoxydhydrat umsetzt.

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.

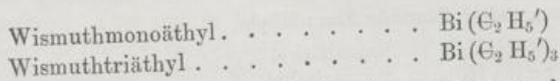
Weniger genau studirt ist

Magnesiumäthyl: $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5')$. 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.

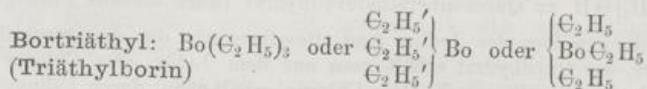
Das **Wismuthtriäthyl:** $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5')_3$, ist eine unangenehm riechende, selbstentzündliche Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Vereinigt sich direct mit Jod. Seine alkoholische Lösung mit Salzsäure und Quecksilberchlorid versetzt, giebt Quecksilberäthylchlorür: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

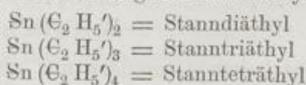
Auch ein Bordiäthyl scheint zu existiren. Das Chlorür desselben, $\text{Bo}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, bildet sich neben Aethylhydrür bei der Einwirkung concentrirter Salzsäure auf Bortriäthyl. Die Verbindung $\text{Bo}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_2$ ist wahrscheinlich das Oxyd dieses Bordiäthyls.

Aethyl und vierwerthige Metalle.

Stannäthyle.

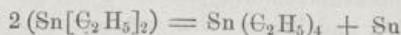
Stannäthyle. Zinnäthyle. Die Aethylverbindungen des Zinns gehen den Methylverbindungen dieses Metalls genau parallel und stimmen damit auch in ihren Eigenschaften sehr nahe überein.

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	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5')_2 \Theta$	} 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	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5')_2 (\text{CN S})_2$	

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. Stanntriäthyl.

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	$\text{Sn} \left. \begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_5')_3 \\ (\text{C}_2\text{H}_5')_3 \end{matrix} \right\} \Theta$	} 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	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5')_3 (\text{CN})$	

Das Stanntriäthyl oxyd, im wasserfreien Zustande ein klares Oel, verbindet sich mit Wasser zu Stanntriäthyl oxydhydrat: $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\Theta \text{H})$, 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.

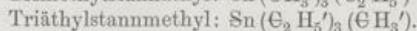
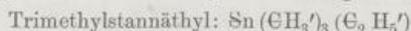
Die Jodüre, Bromüre und Chlorüre sind ölige Flüssigkeiten von heftigem, angreifendem Geruch.

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- Stannteträthyl.

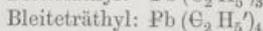
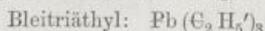
äthyl mit Zinnchlorid. Verhält sich als eine gesättigte Verbindung und nimmt weitere Elemente nicht auf. Jod und Brom entfernen vielmehr daraus einen Theil des Aethyls und führen es in Stanntriäthyl über.

Auch gemischte Stannäthyle sind dargestellt, nämlich:



Bleiäthyle.

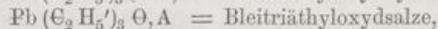
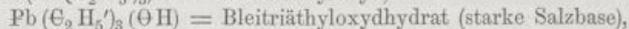
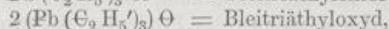
Bleiäthyle. Von derartigen Verbindungen, in welchen das sonst zweiwerthige Blei vierwerthig fungirt, kennt man:



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 grünesäurter Flamme verbrennt. Specifisches Gewicht 1,62.

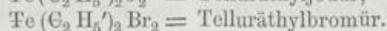
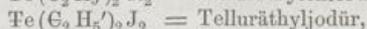
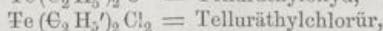
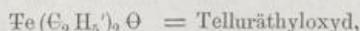
Salzsäure zerlegt das Bleiteträthyl in Dimethyl und Bleitriäthylchlorür:
 $\text{Pb (C}_2\text{H}_5')_4 + \text{HCl} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{Pb (C}_2\text{H}_5')_3 \text{Cl}$.

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:



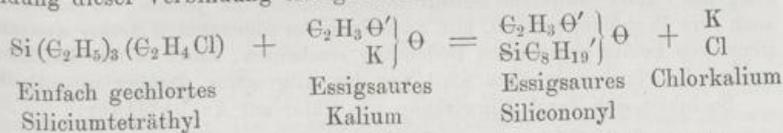
Das Telluräthyloxyd ist eine Salzbase und verbindet sich mit Säuren zu Salzen. Durch Auflösen des Telluräthyls in Salpetersäure erhält man das salpetersaure Telluräthyloxyd. Man erhält das Telluräthyl bei der Destillation von Tellurkalium mit äthylschwefelsaurem Kali, sonach ganz analog dem Aethylsulfür,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

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

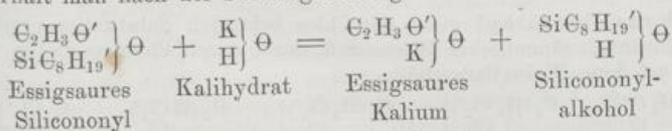
Farblose, sehr leichte, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, mit leuchtender Flamme unter Verbreitung eines weissen, aus Kieselsäure bestehenden Rauches verbrennend. Wird von concentrirter Kalilauge nicht angegriffen. Silicium-äthyl.

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:



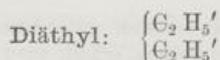
Behandelt man das essigsäure Silicononyl mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man nach der Formelgleichung



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. Silico-Nonyl-alkohol.

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: $2 (\text{C}_2 \text{H}_5 \text{J}) + \text{Zn} = \text{ZnJ}_2 + 2 (\text{C}_2 \text{H}_5)$.

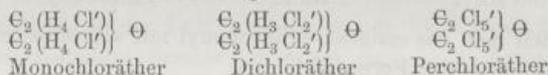
Farbloses coërcibles Gas, welches bei einem Drucke von $2\frac{1}{2}$ Atmosphären und $+ 3^0$ sich zu einer farblosen beweglichen, bei ungefähr $- 23^0$ siedenden Flüssigkeit verdichtet. Es besitzt einen schwachen ätherartigen Geruch, ist in Wasser beinahe unlöslich, dagegen in Weingeist leicht löslich.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

Gechlornte Derivate der Aethylverbindungen.

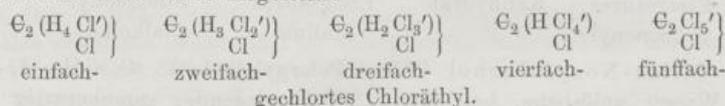
Gechlornte
Derivate der
Aethylver-
bindungen.

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.*

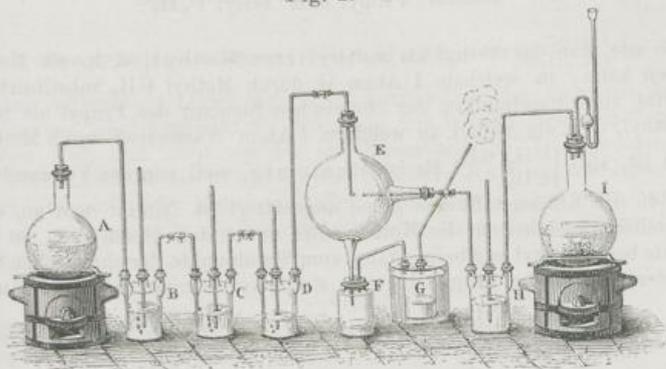
Das vierfach gechlornte Chloräthyl, das Tetrachloräthylchlorür, oder ein Gemenge dieses mit dem Trichloräthylchlorür, findet in neuerer Zeit zu örtlichen Anästhesirungen unter dem Namen *Aether anaestheticus* vielfache ärztliche Anwendung.

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

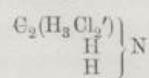
Fig. 2.



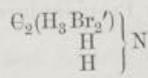
das Chloräthyl mit Chlorgas zusammen, das man aus dem Kolben *I* entwickelt und in *H* mit Wasser gewaschen hat. Die durch die Einwirkung beider Gase entstehenden Producte verdichten sich zum Theil zu einer Flüssigkeit, die in Tropfen in das Gefäß *F* rinnt, während die flüchtigeren Producte in der kalt 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 specifische 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

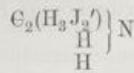
Aehnliche Substitutionsproducte durch Chlor, Brom und Jod entstehen aus den Aethylaminen, z. B.: auf Aethylamin.



Dichloräthylamin



Dibromäthylamin

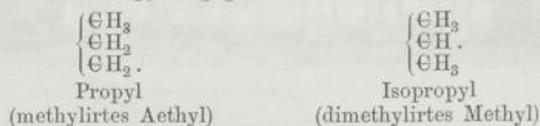


Dijodäthylamin

Propylverbindungen.

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

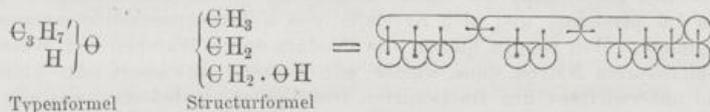
So wie man das Aethyl als methylirtes Methyl, d. h. als Methyl betrachten kann, in welchem 1 Atom H durch Methyl CH_3 substituirt ist, so erscheint vom Standpunkte der chemischen Structur das Propyl als methylirtes Aethyl, d. h. als Aethyl, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Methyl CH_3 ersetzt ist, 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.

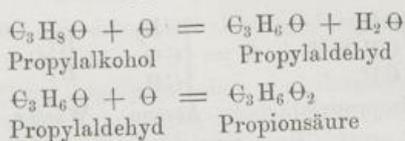
Syn. Tritylalkohol.

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.

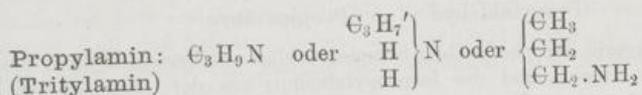
Vorkommen
und Dar-
stellung.

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

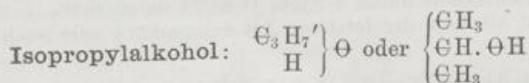
Diese Aethersäure bildet sich beim Vermischen des Propylalkohols mit Propylschwefelsäure. Man verdünnt die Mischung mit Wasser, neutralisirt mit kohlen-säurem Kali und zieht aus der im Wasserbade zur Trockne gebrachten Masse durch Alkohol das propylschwefelsaure Kali aus, welches in feinen, in Wasser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



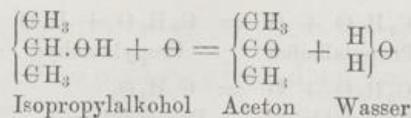
Diese Base ist mit dem Trimethylamin isomer und es scheint dieses Propylamin häufig für ersteres gehalten zu sein. Wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von starkem, an Ammoniak erinnerndem Geruch, in Wasser unter starker Wärmeentwicklung in grosser Menge löslich. Siedet bei $49,7^\circ\text{C}$. 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: $\text{C}_3\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NJ}$.

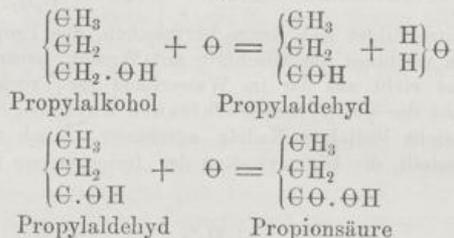
Man erhält das Propylamin durch Behandlung des Aethylcyanürs (Propionitrils) mit Wasserstoff in *statu nascendi*: $\text{C}_3\text{H}_5\text{N} + 4\text{H} = \text{C}_3\text{H}_9\text{N}$.



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

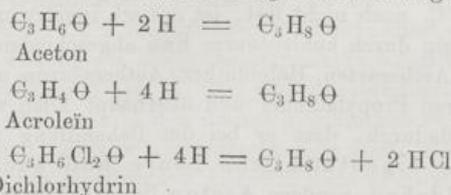
bestehen, leuchtet es ein, dass Alkohole von der Constitution: $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}\text{H}_3 \\ \text{C}\text{H}\cdot\text{O}\text{H} \\ \text{C}\text{H}_3 \end{array} \right.$ bei

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: $(\text{C}_3\text{H}_9\text{N}, \text{H}\text{N}\Theta_2 = \text{C}_3\text{H}_8\Theta + 2\text{N} + \text{H}_2\Theta)$, 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.

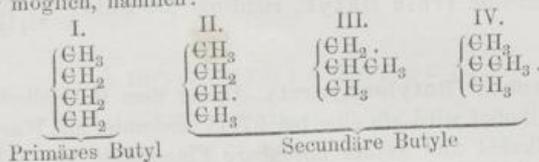
Butylverbindungen.

Radical Butyl (Tetryl): C_4H_9 .

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

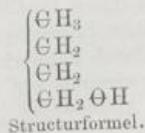
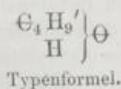
als Propyl C_3H_7 , in welchem 1 At. H durch Methyl ersetzt ist: $\left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} \right.$

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.

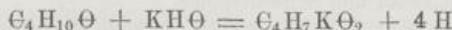
Syn. Tetrylalkohol.



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.

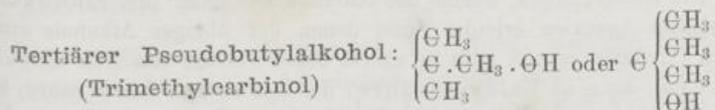
Gewinnung
und
Structur.

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.

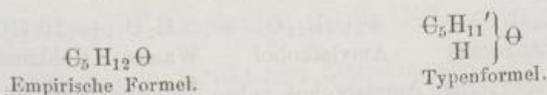
Unsere Kenntnisse über die verschiedenen Butylalkohole sind noch sehr lückenhaft, ja selbst über den wahren, normalen Butylalkohol herrscht noch Unsicherheit. So soll der für normal gehaltene Gährungsbutylalkohol Pseudopropylcarbinol sein und der eigentlich normale nur auf synthetischem Wege durch doppelte 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.

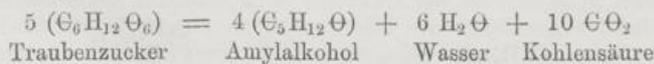
Die Zersetzungen, welche der Amylalkohol unter den Einwirkungen chemischer Agentien erleidet, sind denen der übrigen Alkohole analog. Durch Oxydationsmittel geht er zuerst unter Verlust von 2 H in Valeraldehyd, dann in Valeriansäure, die ihm entsprechende Säure, über. Dieselbe Umsetzung erleidet er durch 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.

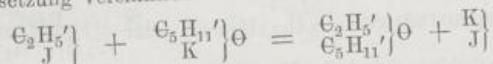
Lässt man Jodmethyl auf Kaliumamylat einwirken, so erhält man den gemischten

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 $\left. \begin{matrix} N\Theta_2' \\ C_5H_{11}' \end{matrix} \right\} O$

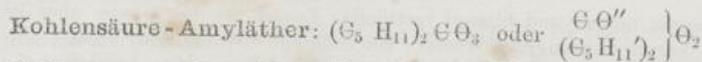
Oeliges farbloses Liquidum, nach Wanzen riechend, süß und brennend schmeckend. Siedet bei 148° C. und hat ein spezifisches Gewicht von 0,994. Ist brennbar. Salpetersäure-Amyläther.

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.

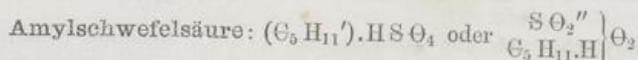
Bildet sich bei der Destillation von Salpetersäure mit Amylalkohol und beim Einleiten von salpetrigsaurem Gas in Amylalkohol.

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.

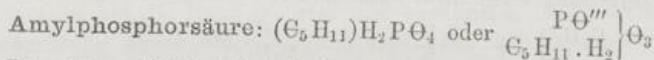
Amyl-
schwefel-
säure.

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_5H_{10} (s. d.), nebst Amyloxyd und anderen Producten.

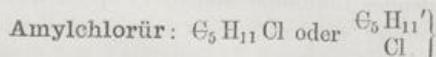
Amylphos-
phorsäure.

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.

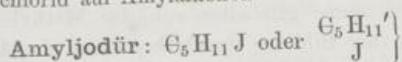
Auch eine amylyphosphorige und diamylphosphorige Säure sind dargestellt.

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.

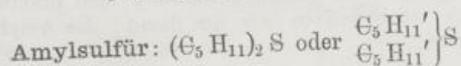
Eine durch Behandlung von Amylen mit Jodwasserstoff gewonnene Verbindung scheint dem Jodamyl nur isomer zu sein.

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.

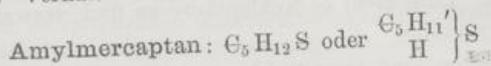
Die Aether des Amyls mit organischen Säuren sind zum Theil sehr wohlriechend und in der Parfümerie angewandt.

Sulfoderivate des Amyls.



Das Amylsulfür wird durch Destillation von Amylchlorür mit einer 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.

Amylsulfür.



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

Amylmercaptan.

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.

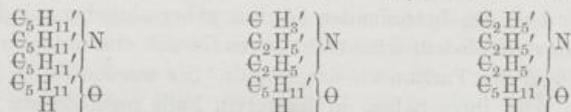
Ammoniakbasen des Amyls.

Die bisher dargestellten hierher gehörigen Verbindungen sind:

Bisher
dargestellte
Ammoniak-
basen des
Amyls.

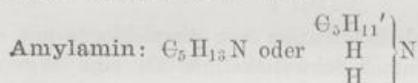


Amylamin Diamylamin Triamylamin Methyläthyl-
amylamin Diäthylamyl-
amin



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.

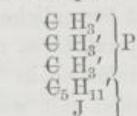
Bildungs-
weisen des
Amylamins.

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



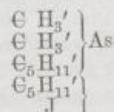
Phosphamyltrimethylamyljodür

Von den Verbindungen mit Metallen:

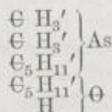
- Triamylstibin Sb (C₅H₁₁')₃
 - Triamylstibinbromür Sb (C₅H₁₁')₃, Br₂
 - Triamylstibinchlorür Sb (C₅H₁₁')₃, Cl₂
 - Triamylstibinjodür Sb (C₅H₁₁')₃, J₂
 - Triamylstibinoxid Sb (C₅H₁₁')₃, O
 - Triamylstibinsulfür Sb (C₅H₁₁')₃, S
 - Antimondiamyl Sb (C₅H₁₁')₃
 - Antimondiamylchlorür Sb (C₅H₁₁')₂, Cl
 -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

Metallverbindungen des Amyls.

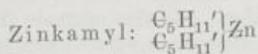
Ferner:



Arsendimethyldiamylamyljodür

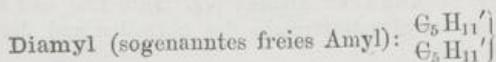


Arsendimethyldiamylamyloxyhydrat



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 Diamyl. 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 $\left. \begin{matrix} C_5H_{11}' \\ H \end{matrix} \right\}$

Amylwasserstoff.

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:



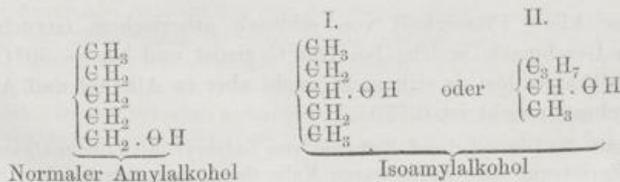
Auch bei der Zersetzung des Jodamyls durch Zink allein, sowie bei der Behandlung von Amylalkohol mit Chlorzink tritt er als secundäres Zersetzungsproduct auf.

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

Isoamylalkohol.

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.

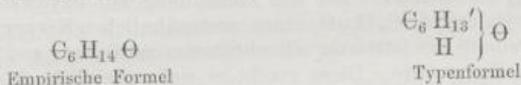
Ein zweiter Pseudoamylalkohol, als tertiäres Aethyl-dimethylcarbinol bezeichnet, soll durch Einwirkung von Propionylchlorür auf Zinkmethyl entstehen und eine schon bei 100° C. siedende Flüssigkeit darstellen. Er ist noch so gut wie nicht gekannt. Endlich bleibt zu erwähnen, dass aus den käuflichen Gährungsfuselölen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

Caproylverbindungen.

Radical Hexyl. Caproyl: C₆H₁₃'.

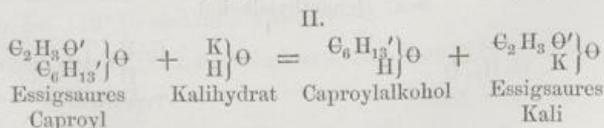
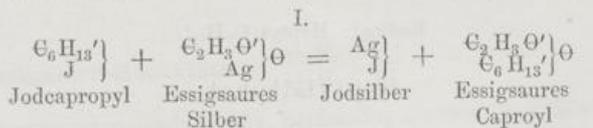
Caproylalkohol.

Syn. Capronalkohol. Hexylalkohol. Caproyloxydhydrat.



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: C₆H₁₂Θ + 2H = C₆H₁₄Θ.

188 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

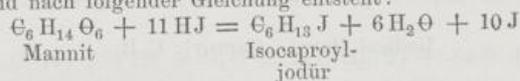
Auch durch Behandlung von Hexylenbromür mit Silberoxyd und Wasser erhält man, wie es scheint, Caproylalkohol.

Derivate.

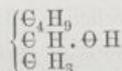
Die verschiedenen Derivate des Caproylalkohols sind noch nicht sehr genau studirt. Wir zählen die bisher dargestellten nur auf: Caproyl-Aethyläther (gemischter Aether), Essigsäure - Caproyläther, Caproylchlorür, Caproyljodür und Caproylbromür, Caproylschwefelsäure, Caproylsulfür, Caproylmercaptan, Caproylsulfonsäure, 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.

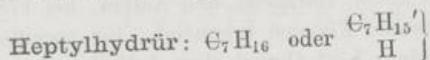
$\left. \begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_{15}' \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$
Typenformel.

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} .

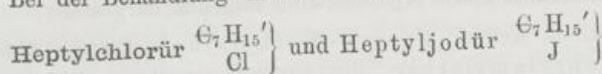
Der Heptylalkohol wurde als Bestandtheil des Weintrestern-Fuselöls neben Caproylalkohol und anderen Alkoholen nachgewiesen; man erhält ihn ausserdem bei der Behandlung von Oenanthaldehyd (Oenanthol) mit Wasserstoff in *statu nascendi*; aus dem Heptylwasserstoff, einem im leichten Steinkohlentheer und 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.



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.

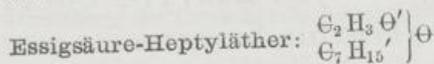
Bei der Behandlung mit Chlor oder mit Jod geht er in



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:



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.

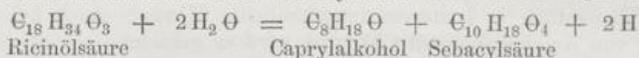
Syn. Capryloxydhydrat. Octylalkohol.

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

$$\left. \begin{array}{l} C_8H_{17}' \\ H \end{array} \right\} \Theta$$
 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.

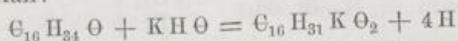
Syn. Cetyloxyhydrat. Aethyl.

$C_{16}H_{34}O$
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 erstarbt. 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 Natriumcetylrat mit Cetyljodür. Das Natriumcetylrat 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 krystallinisch Tricetylamin. 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 cerotylsaure Ceryl: den Hauptbestandtheil des chinesischen Wachses, von dem wir bei der entsprechenden Säure handeln werden und den Cerylverbindungen.

Cerylalkohol.

Syn. Cerotin, Ceryloxydhydrat.

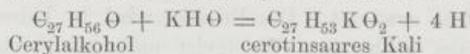
$C_{27}H_{56}O$
Empirische Formel.

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

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

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.

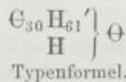
Radical: Myricyl $C_{30}H_{61}'$.

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.

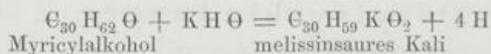
Myricylalkohol.

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.