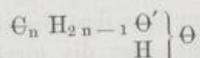


## B. Den einatomigen Alkoholen der Reihe

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

Allgemeine Formel:



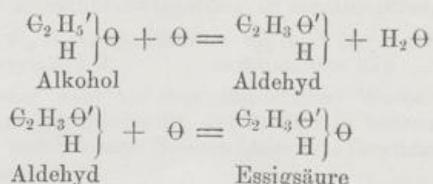
Vergl. die Tabelle Seite 112.

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

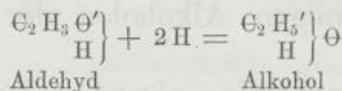
Allgemeines  
über diese  
Säuren und  
ihre  
Radicale.

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

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



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



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

Beziehung  
der Säuren  
der Reihe  
zu den  
Fetten.

Was von den physiologisch interessanten Beziehungen der Alkoholradicale Seite 115 u. f. aufgeführt wurde, gilt auch von den Säureradicalen, ganz besonders ist aber hier ihre Beziehung zu den Fetten hervorzuheben, die darin besteht, dass die hierher gehörigen Säuren zum Theil als Bestandtheile der Fette nachgewiesen sind und zum Theil aus diesen durch Oxydationsvorgänge entstehen, wie alsbald näher erörtert werden soll.

Auch in den Säureradicalen kann der Wasserstoff durch Chlor und andere Salzbildner, durch  $\text{N}\Theta_2$ , durch einwerthige Radicale, namentlich Alkoholradicale ersetzt werden und es können auf letztere Weise, wie wir weiter unten näher entwickeln werden, die höheren Glieder der Reihe aus den niederen synthetisch aufgebaut werden.

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

### Flüchtige und eigentliche Fettsäuren.

Diese Säuren sind folgende:

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

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

Die in diese homologe Reihe gehörenden Säuren führen bis zur Caprinsäure incl. den Namen flüchtige Fettsäuren. Diese sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, meist ölartig und auf Papier zum Theil verschwindende Fettflecken erzeugend. Sie sind flüchtig, d. h. sie lassen sich unzersetzt destilliren und gehen beim Kochen mit Wasser, wengleich ihr Siedepunkt höher als der des Wassers liegt, mit den Wasserdämpfen bei der Destillation über. Sie sind ausgezeichnet durch einen stechenden Geruch und brennenden Geschmack. Unter 0° C. erstarren sie krystallinisch. Einige davon sind im concentrirten Zustande entzündlich. In Wasser, Alkohol und Aether sind sie löslich; ihre Löslichkeit in Wasser nimmt aber mit der Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes ab, so dass sich die höheren Glieder der Reihe mit Wasser nicht mehr mischen. Ihre Lösungen röthen Lackmus stark. Mit Basen bilden sie meist lösliche und krystallisirbare Salze, wobei sich wieder die Regelmässigkeit zeigt, dass die Löslichkeit der Baryt- und Silbersalze in dem Maasse abnimmt, als der Kohlenstoffgehalt der Säure sich erhöht. Auch ihr Siedepunkt steht zu ihrer Zusammensetzung in einem constanten Verhältniss. Um je  $C H_2$ , welche sie mehr enthalten, steigt nämlich ihr Siedepunkt um etwa 19° C. So siedet die

Allgemeiner Charakter der flüchtigen Fettsäuren.

Siedepunktregelmässigkeiten der flüchtigen Fettsäuren.

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

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

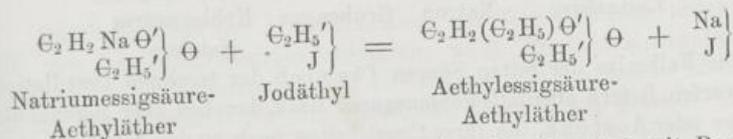
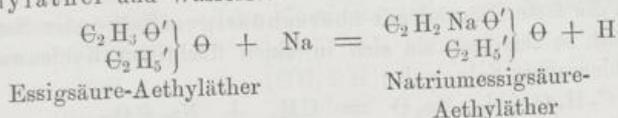
Die eigentlichen Fettsäuren, welche mit der Laurinsäure beginnen, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, geruch- und geschmacklos, machen auf Papier im geschmolzenen Zustande nicht wieder verschwindende Fettflecken und lassen sich nur im luftleeren Raume unzersetzt verflüchtigen. In Wasser sind sie vollkommen unlöslich, löslich in siedendem Alkohol, woraus sie sich beim Erkalten in Krystallen ausscheiden, leicht löslich in Aether. Ihre Lösungen röthen Lackmus nur schwach. Beim Erhitzen entzünden sie sich und brennen mit leuchtender

Allgemeiner Charakter der eigentlichen Fettsäuren.

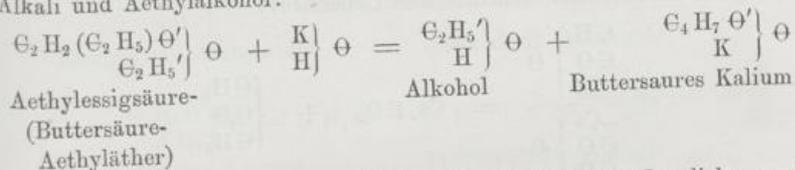


das Alkoholradical substituirt das Natrium und liefert den zusammengesetzten Aether einer kohlenstoffreicheren fetten Säure, z. B.:

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



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



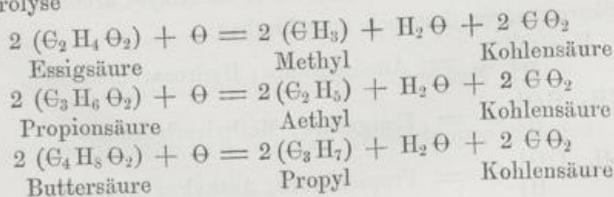
Die flüchtigen Fettsäuren finden sich zum Theil in pflanzlichen und thierischen Organismen, sie sind ferner Zersetzungsproducte pflanzlicher und thierischer Verbindungen durch mannigfache oxydirende Agentien. Unter den thierischen Substanzen liefern namentlich die Fette und Albuminate dieselben bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln und bei ihrer freiwilligen Zersetzung. Aus der Oelsäure kann ferner ebenfalls die ganze Reihe durch Behandlung mit Salpetersäure gewonnen werden.

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

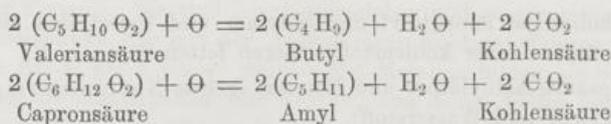
Von ihren chemischen Beziehungen und Umsetzungen sind nachstehende als allgemein wichtig hervorzuheben:

Wichtigere Zersetzungen derselben.

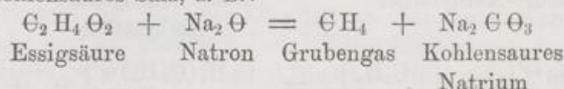
Die Salze der hierher gehörigen Säuren werden durch Elektrolyse, so weit man dieses Verhältniss studirt hat, stets in der Weise zerlegt, dass die Säure in Kohlensäure und in ein Alkoholradical zerfällt, welches um 1 At.  $\Theta$  weniger enthält als das Säureradical; so giebt bei der Elektrolyse



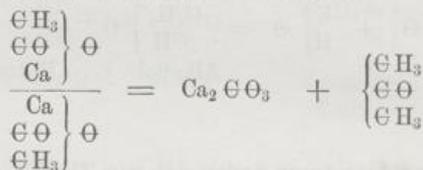
200 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.



Werden die fetten Säuren mit überschüssigem Kalk- oder Natronhydrat geglüht, so zersetzen sie sich in einen flüchtigen Kohlenwasserstoff und kohlen-saures Salz, z. B.:



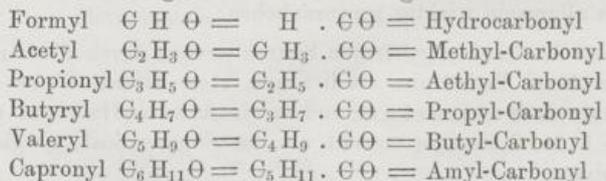
Die Kalksalze der fetten Säuren für sich der trocknen Destillation unterworfen, liefern ebenfalls kohlen-sauren Kalk, daneben aber sogenannte Ketone oder Acetone, die ihrer Constitution nach zu den Alkoholen und zu den Säuren in naher Beziehung stehen und meist flüchtige aromatisch riechende Flüssigkeiten darstellen. Welcher Art diese nahe Beziehung ist, er giebt nachstehende schematische Uebersicht:



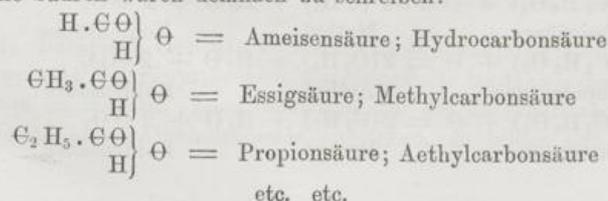
2 Mol. essigsaurer Kalk Aceton

2 Mol. essigsaurer Kalk werden daher bei der Destillation derart zersetzt, dass  $C\Theta$  mit 2 At. (einwerthig gedachten) Calciums und 2 At.  $\Theta$  aus je einem Molekül Essigsäure stammend, als kohlen-saurer Kalk austreten, während  $C_2H_3$  jedes Moleküls, mit  $C\Theta$  des einen Moleküls, als Rest zweier Moleküle Essigsäure: als Aceton austreten.

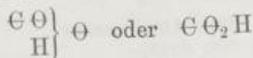
Alle diese Umsetzungen zeigen unzweideutig, dass die Säureradiale der fetten Säuren Carbonyl:  $C\Theta$ , das Radical der Kohlensäure, — und ein Alkoholradical als nähere Bestandtheile enthalten und man kann dieselben in weiter aufgelöster Form wie folgt schreiben:



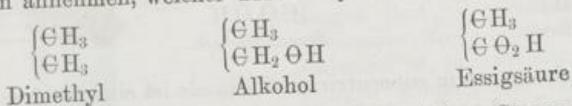
und die Säuren wären demnach zu schreiben:



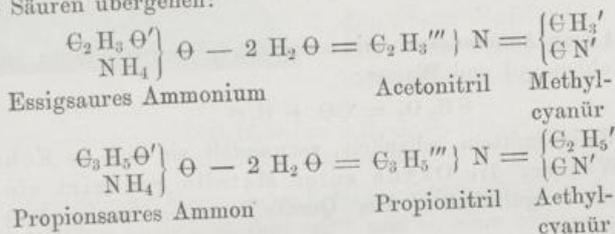
In allen diesen Säuren kann man daher, an ein Alkoholradical gebunden, den Rest der Kohlensäure: Carboxyl genannt und



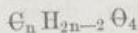
geschrieben annehmen, welcher durch Oxydation von Methyl entsteht:



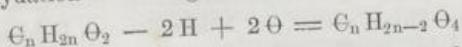
Durch Erhitzen der Ammoniumsalze der fetten Säuren unter Beihülfe von wasserentziehenden Agentien, z. B. Phosphorsäureanhydrid, entstehen die sogenannten Nitrile der fetten Säuren, welche identisch sind mit den Cyanüren der Alkoholradicale, die, wie wir gesehen haben, beim Kochen mit Alkalien unter Austritt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



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



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



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

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

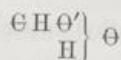
### Formylverbindungen.

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

Von diesem Radicale sind folgende Verbindungen gekannt:

## Formylsäure.

Syn. Ameisensäure.



Typenformel.

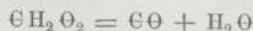


Structurformel.

Ameisensäure.

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

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



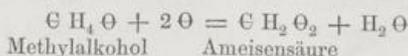
Mit Oxydationsmitteln behandelt, verwandelt sie sich in Kohlensäure und Wasser, die Oxyde edler Metalle reducirt sie aus ihren Lösungen regulinisch. Aus Quecksilberchloridlösung fällt sie Quecksilberchlorür.

Vorkommen.

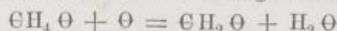
Vorkommen. Die Ameisensäure im freien Zustande und in Salzen ist in der Natur ziemlich verbreitet, auch ist sie eines der häufigsten Oxydationsproducte organischer Körper. Von physiologischem Interesse ist ihr Vorkommen in den Ameisen, daher der Name Ameisensäure, in den Giftorganen und Brennstacheln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

Bildung und Darstellung.

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



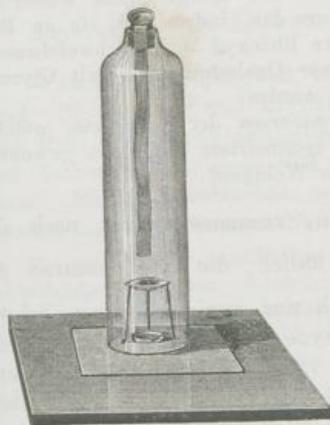
Ob wie bei den übrigen Säuren der Reihe der Bildung der Ameisensäure jene ihres Aldehydes nach der Formelgleichung:



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

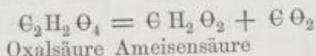
Bringt man auf eine Glasplatte eine Uhrschale mit Methylalkohol, darüber

Fig. 3.



auf einem Drahtdreifuss ein Schälchen mit Platinmohr und stülpt man über das Ganze eine Glocke mit Tubulus, durch den man einen befeuchteten Lackmuspapierstreifen in die Glocke herabhängen lässt, der mittelst eines lose aufsitzenden Korks in die Tubulatur eingeklemmt ist, so sieht man schon nach wenigen Minuten den Lackmuspapierstreifen sich röthen; gleichzeitig entwickelt sich der durchdringende charakteristische Geruch der Ameisensäure. Die Construction des einfachen Apparates versinnlicht Fig. 3.

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

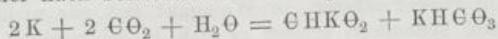


In reichlicher Menge beim Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin, wobei letzteres nicht verändert wird und in einer bisher noch nicht aufgeklärten Weise wirkt.

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



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



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

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

Bildung der Ameisensäure durch Synthese.

Zweckmässigste Darstellung.

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

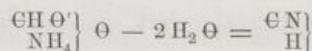
*Spiritus formicarum.* Der Ameisengeist oder *Spiritus formicarum* der Pharmacie, welcher früher durch Destillation von Ameisen mit rectificirtem Weingeist gewonnen wurde, ist eine Lösung von Ameisensäure in Weingeist.

Ameisen-  
saure Salze.

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

Ameisen-  
saures Am-  
moniak geht  
beim Er-  
hitzen in  
Blausäure  
über.

Ameisensaures Ammonium,  $\left. \begin{array}{l} \text{EH}\Theta' \\ \text{NH}_4' \end{array} \right\} \Theta$ , krystallisirt in rechtwinkligen Prismen. Wird es rasch erhitzt, so verliert es 2 Mol. Wasser und verwandelt sich in das Nitril der Ameisensäure: Blausäure oder Cyanwasserstoffsäure:



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

Ameisen-  
saures Blei.

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

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

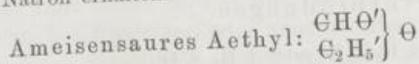
Besondere Erwähnung verdienen hier:

Ameisen-  
saures Me-  
thyl.

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

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

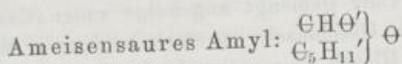
Wird durch Destillation von Schwefelsäure-Methyläther mit ameisensaurem Natron erhalten.



Wasserhelle Flüssigkeit von 0,915 specif. Gewicht, bei 54° C. siedend. Riecht stark und angenehm nach Pfirsichkernen, oder auch wohl nach Rum oder Arrak und schmeckt gewürzhaft. Ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und wird in schlecht schliessenden Gefässen bald sauer. Mit Kali behandelt, zerfällt der Ameisensäure-Aethyläther in Alkohol und ameisensaures Natron.

Es wird durch Destillation von ameisensaurem Natron, Alkohol und Schwefelsäure erhalten. Auch bei der Einwirkung von Alkohol auf concentrirte Ameisensäure und bei der Destillation eines Gemenges von Stärke, Braunstein, Schwefelsäure und Alkohol bildet er sich.

Er wird bei der Fabrikation künstlichen Rums und Arraks verwendet.



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

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

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

Weitere das Radical Formyl enthaltende Moleküle sind mit Sicherheit nicht bekannt. Einen Körper von der Zusammensetzung des Formylhydrärs oder Aldehydes der Ameisensäure  $\left. \begin{array}{l} \text{EH}\Theta' \\ \text{H} \end{array} \right\}$  erhält man, wenn man einen mit Methylalkoholdämpfen beladenen Luftstrom über eine glühende Platinspirale leitet und bei der trockenen Destillation von ameisensaurem Kalk. Derselbe reducirt aus Silberlösungen Silber in Gestalt eines schönen Silberspiegels, giebt mit Kali erwärmt Harztröpfchen und geht bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff in die dem Sulfaldehyd entsprechende Verbindung  $\text{CH}_2\text{S}$  über. Allein es ist noch zweifelhaft, ob dieser Körper der wirkliche Aldehyd, oder nicht vielmehr eine polymere Verbindung ist.

Ameisensaures  
Aethyl.

Ameisensaures  
Amyl.

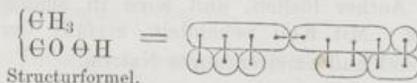
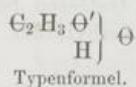
Weitere  
Formyl-  
verbindun-  
gen.

Acetylverbindungen.

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

Acetylsäure.

Syn. Essigsäure, *Acidum aceticum*.



Essigsäure.  
Eisessig.

Die reine Essigsäure ist eine farblose Flüssigkeit unter  $+ 17^\circ\text{C}$ . krystallisirend, und deshalb auch Eisessig, *Acidum aceticum glaciale* genannt, von 1,063 specif. Gewicht bei  $18^\circ$  und bei  $119^\circ\text{C}$ . siedend. Ihr Dampf riecht stechend, mit Luft gemengt angenehm sauer (Geruch des Essigs) und ist brennbar. Ihr Geschmack ist stark und rein sauer. Auf die Haut gebracht, zieht sie Blasen. Sie röthet Lackmus stark, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und mischt sich mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen.

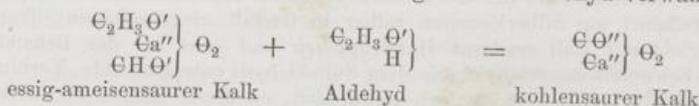
Verdünnte Essigsäure.

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

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

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

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



Vorkommen der Essigsäure.

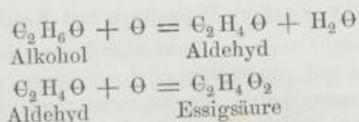
Vorkommen der Essigsäure. An Basen gebunden, sonach in der Form von essigsauen Salzen kommt die Essigsäure in mehreren Pflanzensäften, namentlich im Saft vieler Bäume vor. Im Thierreiche finden sich essigsauere Salze und vielleicht auch freie Essigsäure im Schweiss, in der durch Extraction der Muskeln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

Die Essigsäure ist ein Oxydationsproduct des Aethylalkohols.

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



Für sich und im concentrirten Zustande verändert sich der Alkohol an der Luft nicht, wird er aber im verdünnten Zustande und bei Gegenwart stickstoffhaltiger, oder anderer organischer Materien der Luft dar- geboten, so verwandelt er sich zunächst durch Oxydation von 2 At. H zu Wasser in Aldehyd und dieses geht durch Aufnahme von 1 At. O in Es- sigsäure über:



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

Die Essig- bildung ist keine Gäh- rung, son- dern eine Oxydation.

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

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

Die soge- nannten Essig- fermente.

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

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

*Mycoderma aceti*.

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

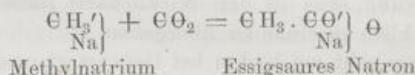
Die Essigsäure bildet sich übrigens, abgesehen von ihrer Entstehung aus Alkohol, auf sehr mannigfaltige Weise. So namentlich bei der trockenen Destillation der meisten nichtflüchtigen organischen Stoffe, unter Anderen des Holzes (Holzessig), bei der Fäulniss vieler organischer Stoffe, bei der Behandlung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

Darstellung  
des Essig-  
säure-  
hydrats.

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

Syntheti-  
sche Dar-  
stellung der  
Essigsäure.

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



Essig.

Der Essig ist im Wesentlichen eine mit Wasser sehr verdünnte Essigsäure, der aber noch andere von den Materialien zur Essigbereitung stammende Stoffe beigemischt sind. Die Menge der Essigsäure im Essig beträgt durchschnittlich 2 bis 3 Proc. Der sogenannte Doppel-essig und der Essigsprit sind reicher an Essigsäure und können bis zu 13 Proc. davon enthalten. Die gewöhnlichen Essigsorten sind der Weinessig, Bieressig, Obstessig, Branntweinessig und Holzessig.

Arten des-  
selben.

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

Holzessig.

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

Essig-  
fabrikation.

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

Nach dem älteren Verfahren gewinnt man 1) den Bieressig, indem man einen Malzauszug gähren lässt und die gegohrene Maische in offenen Gefässen, mit etwas Sauerteig versetzt, in geheizten und gut ventilirten Stuben (Essigstuben) längere Zeit stehen lässt, — 2) den Weinessig, indem man sauer gewordene geringe Weine mit etwas Essig

ansäuert und hierauf in offenen Kufen, die ganz oder zum Theil mit Weintrestern angefüllt sind, längere Zeit der Einwirkung der Luft darbietet.

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

Derartige Fässer werden Essigbildner genannt und haben die in Fig. 4 versinnlichte Einrichtung. Bei *a* haben diese Fässer *A* einen Siebboden, ebenso bei *e*. Der Raum zwischen diesen beiden Böden ist mit Hobelspänen angefüllt, die vorher gut mit Essig getränkt werden. Bei *a* und bei *b* sind rund um das Fass Löcher angebracht, wodurch bei der im Inneren des Fasses, in Folge der chemischen Action stattfindenden Temperaturerhöhung, ein fortwährender Luftwechsel im Fasse selbst vermittelt wird. Bei der Anwendung dieses Apparates lässt man das Essiggut durch den oberen Siebboden *cde*, in Tropfen zertheilt, auf die Hobelspäne fließen, wo es nun die letzteren allmählich durchsickert, auf seinem Wege mit unendlich vervielfältigter Oberfläche der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt

Fig. 4.



ist, wobei überdies die verwesenden Hobelspäne Sauerstoff übertragend zu wirken scheinen und endlich bis auf den eigentlichen Boden des Fasses gelangt, wo es nun schon theilweise in Essig verwandelt ist. Der sich unten ansammelnde Essig fließt durch das heberförmige Rohr *f* in ein vorgestelltes Gefäß *B*. Gewöhnlich muss man den Essig zwei- bis dreimal durch den Essigbildner laufen lassen, bis er fertig ist.

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

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

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

Der Holzessig wird fabrikmässig gewonnen und zwar durch trockene Destillation des Holzes an und für sich, oder als Nebenproduct Holzessig-  
fabrikation. bei der Holzgasbereitung in den Gasfabriken. Der durch trockene De-

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

Verfälschungen des Essigs.

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

In der Pharmacie und Medicin wendet man den Essig zu verschiedenen Arzneicompositionen an. So zur Bereitung des Gewürzessigs: *Acetum Aromaticum*, des Camphoressigs: *Acetum camphoratum*, des Meerzwiebel-essigs: *Acetum scilliticum* u. a. m.

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

Essigsäure Salze.

Essigsäure Salze. Die essigsäuren Salze, deren allgemeine Formel, wenn wir mit M ein beliebiges einwerthiges Metall bezeichnen, typisch  $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O}' \\ \text{M} \end{matrix} \right\} \Theta$  geschrieben wird, sind krystallisirbar, und meist in Wasser und Weingeist löslich. Die Verbindungen mit Alkalien und mit alkalischen Erden werden beim Glühen unter Bildung von Aceton (s. d.) zersetzt, mit Kalihydrat geglüht zerfallen sie in Sumpfgas und kohlen-saures Kali. Aus den essigsäuren Salzen wird durch stärkere Säuren die Essigsäure ausgetrieben, mit Weingeist und Schwefelsäure erwärmt, geben sie Essigäther, erkennbar am lieblichen Geruch, mit arseniger Säure erhitzt Kakodyloxyd.

Die für uns wichtigeren essigsäuren Salze sind folgende:

Essigsäures Kali.

*Liquor Terrae foliatae Tartari.*

Essigsäures Natron.

*Terra foliata Tartari crystallisata.*

Essigsäures Kali:  $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O}' \\ \text{K} \end{matrix} \right\} \Theta$ . Zerfliessliches, in Wasser äusserst leicht lösliches und ebenso auch in Alkohol lösliches Salz, in weissen Blättchen krystallisirend. Das *Kali aceticum liquidum* (*Liquor Terrae foliatae Tartari*) der Pharmakopöen erhält man durch Sättigung einer Auflösung von reinem kohlen-sauren Kali mit Essigsäure.

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

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

Essigsäures Ammonium,  $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O}' \\ \text{NH}_4 \end{matrix} \right\} \Theta$ , stellt eine weisse, krystallini- Essigsäures  
Ammonium.  
sche, leicht lösliche Masse dar, von unangenehm salzigem Geschmack. Seine Lösung verliert beim Abdampfen Ammoniak und ein Theil des Salzes verflüchtigt sich unzersetzt mit den Wasserdämpfen. Wird erhalten durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in Eisessig. Seine wässrige Lösung verwandelt sich nach längerer Zeit in eine Lösung von kohlenurem Ammoniak.

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

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

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

Dieses Salz, welches eine ausgedehnte Anwendung findet und im gewöhnlichen Leben Bleizucker genannt wird, wird im Grossen fabrikmässig durch Auflösen von Bleiglätte in destillirtem Essig und Abdampfen zur Krystallisation dargestellt. Es bildet grosse, wasserhelle, an der Luft aber bald verwitternde, vierseitige Prismen, hat einen anfangs süssen, später widrig metallischen Geschmack, ist in Wasser und Weingeist löslich und verliert beim Erhitzen über 100° C. sein Krystallwasser. Bei stärkerer Hitze liefert es Aceton und es bleibt ein basisches Salz zurück. Es ist sehr giftig, und wurde früher Weinen zugesetzt, um sie zu süssen, daher die nachtheiligen Wirkungen des Genusses solcher Weine. In der Medicin findet es als Arzneimittel Anwendung. Ausserdem dient es zur Bereitung gewisser Farben sowie zu anderen technischen Zwecken mehr.

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

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

Es giebt noch mehrere basisch-essigsäure Salze des Bleies.

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

Neutrales  
essigsäures  
Kupfer-  
oxyd.

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

Basisch-  
essigsäures  
Kupfer-  
oxyd.  
Grünspan.

Basisch-essigsäures Kupferoxyd enthält der Grünspan des Handels. Man unterscheidet grünen und blauen Grünspan; der grüne enthält vorzugsweise halbbasisches,  $2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{Cu}\Theta_2 + \text{Cu}_2\text{H}_2\text{O}_2$ , der blaue einfach-basisches Salz,  $2(2\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{Cu}\Theta_2 + \text{Cu}_2\text{H}_2\text{O}_2$ . Beide finden als Malerfarbe zur Darstellung des Schweinfurtergrüns und anderer Kupferfarben Anwendung und sind sehr giftig. Auch in der Färberei und zum Zeugdruck finden sie Anwendung.

Der Grünspan wird im Grossen bereitet, indem Kupferplatten unter Luftzutritt mit Essigsäure, oder sauren Weintrestern in Berührung gebracht werden. Das Kupfer oxydirt sich und das Oxyd verbindet sich mit der Essigsäure zu Grünspan, der die Platten allmählich in Gestalt einer dicken Kruste überzieht, die man von Zeit zu Zeit abklopft.

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

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

Arsenig-  
essigsäures  
Kupfer-  
oxyd.

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

Arsenig-essigsäures Kupferoxyd: die unter dem Namen Schweinfurter-Grün bekannte schön hellgrüne Malerfarbe. Man erhält selbe, indem man in eine kochende wässrige Lösung von arseniger Säure einen dünnflüssigen Brei von Grünspan und Wasser schüttet, einige Zeit kocht und etwas Essig zufügt. Die Farbe ist höchst giftig und hat schon häufig zu Vergiftungen gedient. Auch als Anstrich auf Wänden, Tapeten, Fensterrouleaux u. s. w. wirkt sie leicht nachtheilig auf die Gesundheit und muss deshalb vermieden werden. Das Nachtheilige ist hier der sich stets ablösende feine Staub.

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

Essigsäures Silber.

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

Das Radical Acetyl enthaltende Derivate der Essigsäure.

Uebertragung des Acetyls in die Moleküle der einatomigen Alkohole.

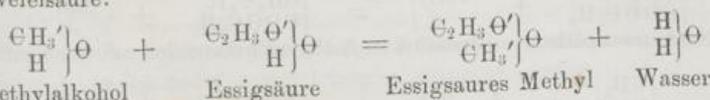
Zusammengesetzte Aether der Essigsäure.

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

Die interessanteren sind nachstehende:

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

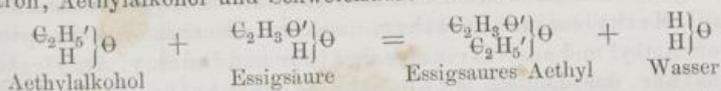
Destillation eines Gemisches von Methylalkohol, essigsäurem Kali und Schwefelsäure:



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

Kommt im rohen Holzgeist vor.

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



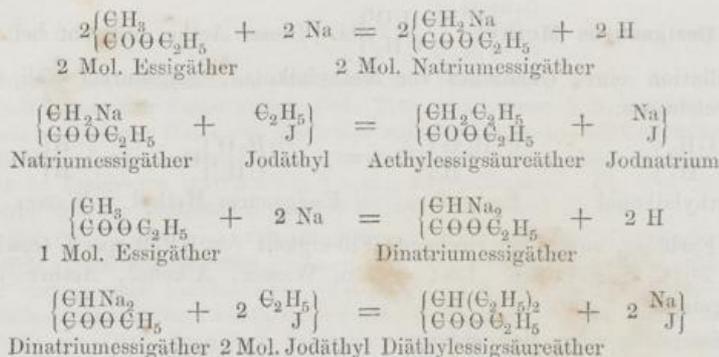
Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,89 specif. Gewicht und 74° C. Siedepunkt. Besitzt einen sehr lieblichen erfrischenden Geruch und schmeckt brennend. Der Essigäther ist brennbar, wenn rein, vollkommen neutral und mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether. Wenn er wasser- oder weingeisthaltig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

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

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

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

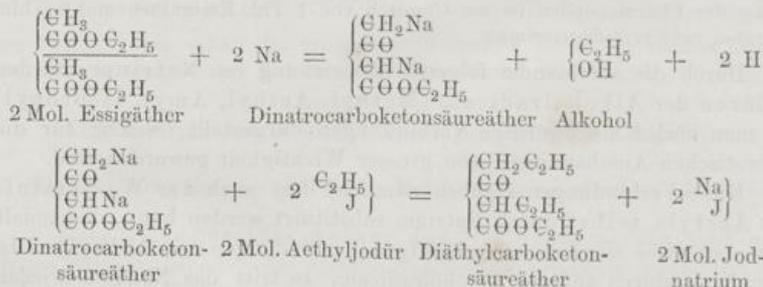
Diese Verbindungen ergeben nämlich, dass auch der Wasserstoff des Acetyls selbst durch Natrium substituirt werden kann, behandelt man aber diese ziemlich unbeständigen Verbindungen mit Aethyljodür oder den Jodüren anderer Alkoholradicale, so tritt das Natrium wieder als Jodnatrium aus und das Aethyl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



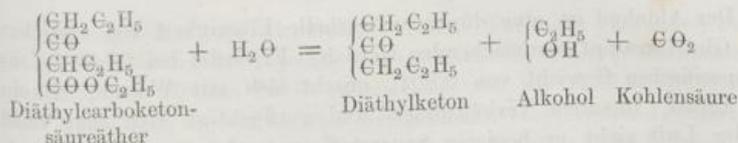
Aethylessigsäureäther ist aber identisch mit buttersaurem Aethyl, Diäthylelessigsäureäther ist isocaproonsaures Aethyl.

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

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

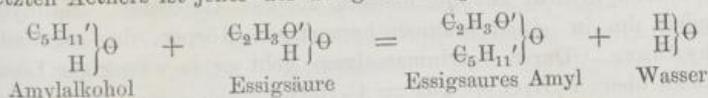


Diäthylcaboketonsäureäther aber zerfällt sehr leicht mit alkoholischer Kalilösung behandelt, in Diäthylketon, Kohlensäure und Alkohol:



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

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



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

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

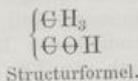
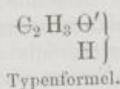
Die alkoholische Auflösung des Essigsäure-Amyläthers, welche das angenehme Aroma der Jargonelle-Birne zeigt, findet in der Parfümerie und zur Aromatisirung von Gerstenzucker (*pear-drops*), namentlich in England, unter dem Namen Birnöl oder *pear-oil*, ausgedehnte Anwendung.

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

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

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

#### Aldehyd. Acetylhydrür.



Der Aldehyd ist der Hauptrepräsentant einer Classe von Aldehyd. Verbindungen, deren allgemeine Charaktere und Merkmale bereits Seite 87 auseinandergesetzt wurden. Sie stehen zu den Alkoholen und den Säuren, die wir in diesem Abschnitte abhandeln, in nächster Beziehung, indem sie durch Oxydationsmittel aus den Alkoholen durch Verlust von 2 At. H der letzteren entstehen, durch Aufnahme von 1 At.  $\Theta$  sehr leicht in die entsprechenden Säuren übergehen und umgekehrt unter Aufnahme von 2 At. H wieder in die Alkohole zurückverwandelt werden können.

Eigen-  
schaften.

Der Aldehyd ist eine dünne wasserhelle Flüssigkeit von erstickendem, Glottiskrampf verursachenden Geruch. Er siedet bei  $21,8^{\circ}$  C., hat ein specifisches Gewicht von 0,801, mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen und verflüchtigt sich sehr rasch. An der Luft zieht er begierig Sauerstoff an und verwandelt sich dadurch in Essigsäure:  $C_2H_4\Theta + \Theta = C_2H_4\Theta_2$ . Er ist brennbar und ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Erwärmt man seine wässrige Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd und etwas Ammoniak, so überzieht sich die Wand des Gefässes mit einem glänzenden Silberspiegel, indem der Aldehyd dem Silberoxyd den Sauerstoff entzieht. Diese Reaction theilt das Acetylhydrür mit den meisten übrigen Aldehyden. Kalihydrat verwandelt ihn in einen braunen harzartigen Körper: das sogenannte Aldehydharz. Durch Natriumamalgam geht er in wässriger Lösung in Alkohol über:  $C_2H_4\Theta + 2H = C_2H_6\Theta$ .

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

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

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

Bildung.

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

Darstellung.

Eine zweckmässige Methode seiner Darstellung ist folgende: 150 Thle. saures chromsaures Kali in erbsengrossen Stückchen werden in einer von Kältemischung umgebenen Retorte allmählich mit einem gleichfalls stark erkäl-teten Gemisch von 200 Thln. Schwefelsäure, 600 Thln. Wasser und 150 Thln. Weingeist vermischt, und die Retorte mit einem Liebig'schen Kühler und mit einer tubulirten Vorlage verbunden, die ihrerseits mit zwei Kölbchen durch Schenkelröhren in Verbindung steht. Man entfernt hierauf die Kältemischung, worauf von selbst die Destillation erfolgt, die man zuletzt durch gelindes Er-wärmen unterstützt. Nach beendigter Destillation wird die Vorlage in heisses Wasser gestellt, wobei der Aldehyd in die Kölbchen überdestillirt. Der Inhalt derselben wird mit Aether vermischt und trockenes Ammoniakgas bis zur Sät-tigung eingeleitet. Es bildet sich Aldehydammoniak:  $C_2H_4\Theta, NH_3$  welches sich in Krystallen abscheidet. Wird diese Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Wasserbade destillirt, so geht Aldehyd über, der durch nochmalige Rectification über Chlorcalcium entwässert wird.

Aldehyd-Ammoniak:  $C_2H_4O, NH_3$ . Farblose, glänzende, durchsichtige, rhomboëdrische Krystalle von specifischem, empyreumatischem Geruch, zwischen  $70^{\circ}$  bis  $80^{\circ}C$ . schmelzend und bei  $100^{\circ}C$ . destillirend. Lösen sich leicht in Wasser zu einer alkalisch reagirenden Lösung, weniger leicht in Alkohol, kaum in Aether. An der Luft bräunen sich die Krystalle und zersetzen sich. Ihre Lösung zersetzt in der Wärme salpetersaures Silberoxyd unter Reduction des Silbers. Säuren machen daraus Aldehyd frei.

Aldehyd-Ammoniak.

Leitet man in die alkoholische Lösung schweflige Säure, so bildet sich saures schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak:  $C_2H_4O, NH_3, S_2O_2$ . Das schwefligsaure Aldehydammoniak bildet kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln und entwickelt mit stärkeren Säuren schweflige Säure, mit Kalk erhitzt Dimethylamin. Das schwefligsaure Aldehydammoniak ist isomer mit Taurin.

Schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak.

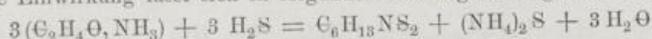
Das Aldehyd-Ammoniak liefert bei der Einwirkung verschiedener Agentien mehrere interessante Producte.

Umsetzungsproducte des Aldehyds und Aldehyd-Ammoniaks.

Behandelt man Aldehyd-Ammoniak mit Schwefelwasserstoff, so erhält man

Thialdin:  $C_6H_{13}NS_2$ .

Die Einwirkung lässt sich in folgender Formelgleichung ausdrücken:



Das Thialdin: farblose, glänzende, bei  $42^{\circ}C$ . schmelzende Krystalle von unangenehmem Geruch, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich; es ist eine organische Base und verbindet sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen. Mit salpetersaurem Silberoxyd erwärmt, zerfällt es in Aldehyd und Ammoniak unter Abscheidung von Schwefelsilber.

Thialdin.

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

Carbothialdin.

Lässt man endlich Cyanwasserstoff auf Aldehyd-Ammoniak bei Gegenwart von Salzsäure einwirken, so erhält man je nach dem Modus der Einwirkung zwei Körper, nämlich entweder Alanin, von dem weiter unten die Rede sein wird, oder Hydrocyanaldin:  $C_9H_{12}N_4$ , farblose, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln, die beim Erhitzen mit Säuren Blausäure, mit Alkalien Ammoniak entwickeln.

Hydrocyanaldin.

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

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

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

218 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

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

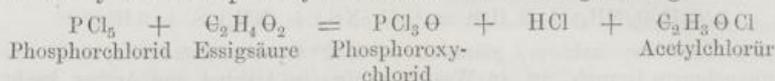
Acetal bildet sich auch durch Oxydation des Weingeistes im Sauerstoffgase unter Mitwirkung von Platinmohr, als Nebenproduct bei der Oxydation des Weingeistes durch chromsaures Kali oder Braunstein und Schwefelsäure, bei der Einwirkung des Chlorwasserstoffgases auf Aldehyd und Behandlung des gechlorten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

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

Acetylchlorür. Chloracetyl:  $C_2H_3OCl$  oder  $C_2H_3O \left. \begin{array}{l} \backslash \\ Cl \end{array} \right\}$ .

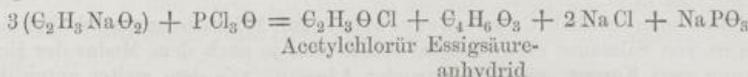
Acetylchlorür

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



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

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



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

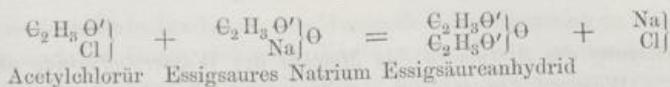
Acetylbromür.

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

*Uebertragung des Acetyls in das Molekül der Essigsäure.*

Essigsäureanhydrid:  $C_2H_3O \left. \begin{array}{l} \backslash \\ O \end{array} \right\} C_2H_3O$ .

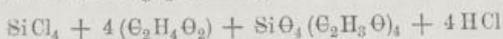
Lässt man Acetylchlorür auf essigsäures Natrium einwirken, so scheidet sich Chlornatrium aus und es entsteht Essigsäureanhydrid nach der Formelgleichung:



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

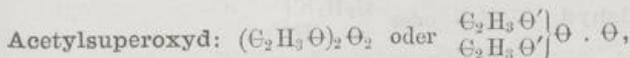
Auch durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf essigsäures Natron, so wie bei der Einwirkung von Acetylchlorür auf wasserfreien Baryt in zugeschmolzenen Glasröhren erhält man Essigsäureanhydrid.

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

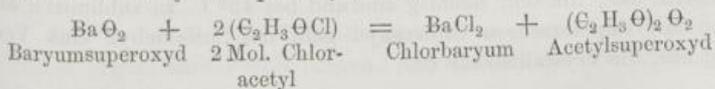


Weisse krystallinische Masse, welche an der Luft sehr rasch Wasser anzieht; mit demselben vermischt zersetzt es sich unter starker Wärmeentwicklung in gallertige Kieselsäure und Essigsäure. Bei gewöhnlichem Luftdruck zersetzt sich dieses Anhydrid zwischen 160 und 170°, im luftverdünnten Raume destillirt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

*Uebertragung des Acetyls in das Molekül des Wasserstoff-superoxydes.*



eine dem Wasserstoffsuperoxyde analoge Verbindung, welche man als  $\text{H}_2\text{O}$  auffassen kann, in welchem der Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist. In der That erhält man diesen Körper durch Behandlung von Acetylchlorür mit Baryumsuperoxyd nach der Formelgleichung:



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

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

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

Thiacet-  
säure.

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

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

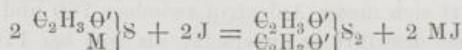
und Thiacetsäure-Aethyläther,  $C_2H_3\Theta' \left. \begin{array}{l} C_2H_5\Theta' \\ \phantom{C_2H_5\Theta'} \end{array} \right\} S$ ,

sind dargestellt.

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

Acetyl-  
persulfid.

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



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

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

Sulfaldehyd.

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

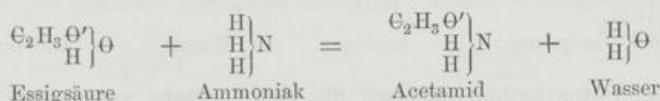
Sie stellt weisse, lauchartig riechende, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln dar, die sehr flüchtig sind und bei 45° C. zu sublimiren anfangen. Mit salpetersaurem Silberoxyd geht das Sulfaldehyd eine Verbindung ein, die krystallisirbar ist.

*Uebertragung des Acetyls in das Molekül des Ammoniaks.*

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

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

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

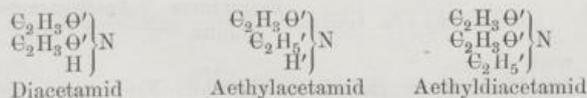


Das Acetamid stellt farblose, lange Krystallnadeln dar, welche bei 79° C. schmelzen und bei 221° C. sieden. In Wasser und Alkohol ist das Acetamid sehr leicht löslich, weniger in Aether. Beim Kochen mit Säuren und Alkalien verwandelt es sich sehr rasch in Essigsäure und Ammoniak.

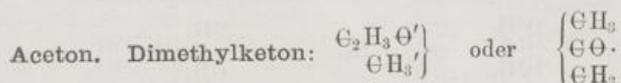
Das Acetamid kann sich ebensowohl mit Basen als auch mit Säuren vereinigen. Diese Verbindungen haben aber kein besonderes Interesse. Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, geht das Acetamid in Cyanmethyl (Acetonitril) über:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON} - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_3\text{N}$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

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

Auch secundäre und gemischte Acetamide sind dargestellt:



#### Weitere Essigsäure-Derivate.

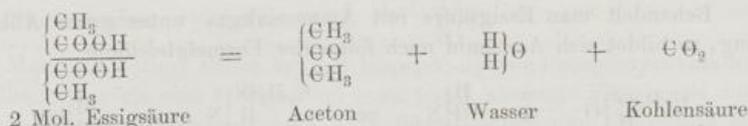


Das Aceton ist der Repräsentant der sogenannten Ketone, eine Aceton. Gruppe organischer Verbindungen, deren allgemeiner Charakter bereits Seite 88 erörtert wurde.

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

222 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

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

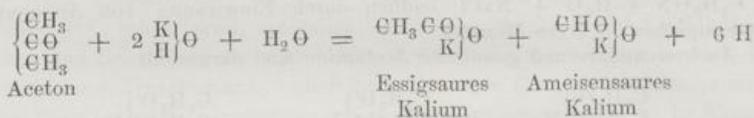


Das Aceton enthält demnach die Methylgruppe von 2 Mol. Essigsäure und eine Carbonylgruppe aus selbem, während die andere als Kohlensäure austritt.

Eigen-  
schaften.

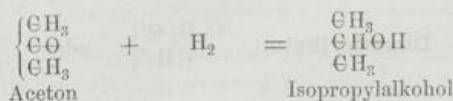
Das Aceton ist ein dünnflüssiges, wasserklares Liquidum von erfrischend angenehmem Geruch, 0,814 specif. Gew. und 56° C. Siedepunkt. Es mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen und ist brennbar. An der Luft und durch Einwirkung von Alkalien verdichtet es sich zu einem Harze,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

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



Bei der Elektrolyse liefert es ebenfalls Essigsäure und Ameisensäure.

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



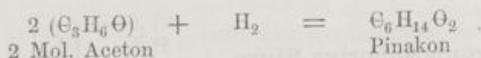
Derselbe geht bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln wieder in Aceton über. Vgl. S. 175. Bei fortgesetzter Oxydation aber liefert letzteres wieder Essigsäure und Ameisensäure.

Dibrom-  
aceton.

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

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

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



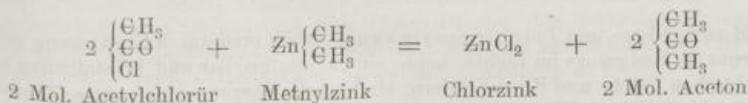
Das Pinakon bildet eine flüssige und eine feste Modification, ferner verschiedene Hydrate und wird durch oxydirende Agentien wieder in Aceton zurückverwandelt.

Bei der Einwirkung concentrirter Säuren auf Aceton vereinigen sich ebenfalls mehrere Moleküle des letzteren unter Austritt von Wasser zu condensirten Verbindungen, welche natürlich kohlen- und wasserstoffreicher sind. Solche Verbindungen sind das sogenannte Mesityloxyd:  $C_6H_{10}O$ , und das Phoron:  $C_6H_{14}O$ .

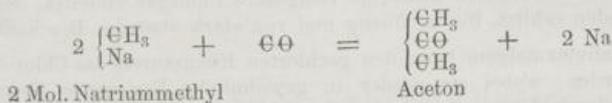
Ausser den Eingangs erwähnten Bildungsweisen des Acetons sind noch nachstehende anzuführen:

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

a) bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Chloracetyl:



b) wenn Natriummethyl auf Kohlenoxyd einwirkt:



endlich entsteht Aceton bei der Behandlung von Chloraceten,  $C_2H_3Cl$ , mit Natriummethylat:  $C_2H_3Cl + CH_3Na = NaCl + C_2H_6O$ , sodann bei der trockenen Destillation des Zuckers, Holzes (es ist im rohen Holzgeist enthalten), der Weinsäure, Citronensäure und anderer stickstoffreicher Stoffe mehr. Es wird auch in erheblicher Menge bei der fabrikmässigen Darstellung des Anilins als Nebenproduct gewonnen.

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

Acetylverbindungen der phosphorigen und Phosphorsäuren.

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

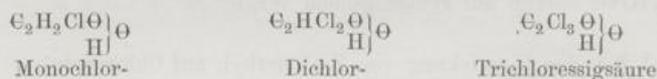
Acetopyrophosphorige Säure,  $(\overset{\text{P}_2'''}{\text{C}_2\text{H}_3\text{O}'})\text{H}_3\} \Theta_5$ , eine weisse, krystallinische Masse und die

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

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

#### Gechlorte und gebromte Derivate der Acetylverbindungen.

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



Monochlor- und Trichloressigsäure.

Monochlor- und Trichloressigsäure erhält man durch Einwirkung von Chlorgas auf Essigsäure im Lichte, beide sind krystallisirbar und krystallisiren in rhombischen Tafeln und Rhomboëdern, sind starke Säuren, wirken ätzend, sind sehr leicht löslich in Wasser und verbinden sich mit Basen zu leicht löslichen und krystallisirbaren Salzen. Dichloressigsäure dagegen entsteht, wenn man in mit Jod vermischte wässrige Essigsäure Chlorgas einleitet, während man zum Sieden erhitzt. Sie ist flüssig und von stark ätzender Beschaffenheit.

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

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

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

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

Trichloraldehyd,  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}'$ , betrachtet werden kann; es ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von durchdringend unangenehm, die Nerven angreifendem Geruch und kaustischem Geschmack, 1,502 specif. Gewicht und  $94^\circ\text{C}$ . Siedepunkt. Macht Papier vorübergehend durchscheinend, mischt sich mit Wasser, verbindet sich aber mit wenig Wasser zu einem krystallinischen Hydrat. Beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen verwandelt sich das Chloral in eine unlösliche Modification, welche durch Erhitzen auf  $180^\circ\text{C}$ . wieder in gewöhnliches Chloral übergeht.

Chloral  
oder Tri-  
chloraldehyd.

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

Auch ein Tribromaldehyd ist dargestellt.

Von gechlorten Substitutionsproducten der Acetylreihe sind ferner dargestellt:

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

Weitere  
Substitu-  
tionsderi-  
vate der  
Acetylver-  
bindungen.

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

Weiterhin sind dargestellt:

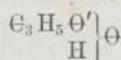
Trichloracetylchlorür, Trichloracetamid, Trichloracetylphosphin.

## Propionylverbindungen.

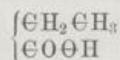
Radical Propionyl:  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}'$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}'$ .

Die wichtigeren Verbindungen dieses Radicals sind nachstehende:

## Propionsäure.



Typenformel.



Structurformel.

Propion-  
säure.

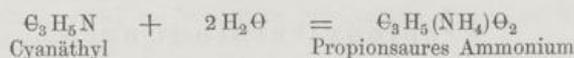
Die Propionsäure ist eine wasserhelle, eigenthümlich penetrant riechende, stark sauer und ätzend schmeckende Flüssigkeit, die in niedriger Temperatur krystallinisch erstarrt, bei 138° bis 140° C. siedet und bei 25° C. ein spezifisches Gewicht von 0,991 zeigt. Sie mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether,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

Bildung.

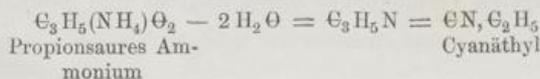
Die Propionsäure ist bis jetzt als Bestandtheil pflanzlicher oder thierischer Organismen noch nicht mit voller Sicherheit aufgefunden, sie scheint übrigens die Buttersäure bei ihrem Auftreten in thierischen Säften und Mineralwässern zu begleiten. Ihre Bildungsweisen sind sehr mannigfaltig. Sie bildet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

Darstellung.

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



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





bei 54° und 63° C. siedet, in Wasser löslich ist, an der Luft rasch saure Reaction annimmt und mit Silberoxyd und Wasser erhitzt, unter Bildung eines schönen Silberspiegels propionsaures Silber liefert. Specif. Gewicht bei 0° 0,8284.

Der Propylaldehyd bildet sich neben Butyraldehyd bei der Destillation eines Gemenges von essigsauerm und buttersauerm Kalk; auch soll er unter den Producten der Oxydation der Albuminate durch Braunstein und Schwefelsäure enthalten sein.

**Propylal.** Das bei der trockenen Destillation einiger propionsaurer Salze neben Propionon gebildete Propylal ist mit Propylaldehyd isomer.

Von sonstigen Verbindungen des Radicals Propionyl sind dargestellt:

Weitere  
Propionyl-  
verbin-  
dungen.

**Propionylchlorür:**  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5\text{O}' \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$ , **Propionamid:**  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5\text{O}' \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$

**Propionsäureanhydrid:**  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5\text{O}' \\ \text{C}_3\text{H}_5\text{O}' \end{array} \right\} \Theta$  und das Keton:

**Propionon:**  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5\text{O}' \\ \text{C}_2\text{H}_5' \end{array} \right\}$  oder  $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}\Theta \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$   
(Diäthylketon)

**Propionon.** Das Keton der Propionsäure wird bei der trockenen Destillation von propionsauerm Baryt als eine bewegliche, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit erhalten, die unlöslich in Wasser ist und bei 100° C. siedet. Geht durch Behandlung mit Salpetersäure in Propionsäure über. Mit sauren schwefligsauren Alkalien bildet es krystallisirbare Doppelverbindungen.

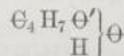
Von Substitutionsderivaten sind Nitropropionsäure, Chlorpropionsäure, Jodpropionsäure und Mono- und Dibrompropionsäure dargestellt. Monopropionsäure verwandelt sich bei der Behandlung mit Silberoxyd und Wasser in Milchsäure (siehe diese), Jodpropionsäure liefert bei gewissen Zersetzungen Acrylsäure.

### Butyrylverbindungen.

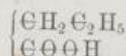
Radical Butyryl:  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}'$  oder  $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}\Theta'$ .

**Butyrylsäure.**

Syn. Buttersäure.



Typenformel.



Structurformel.

**Buttersäure.** Die Buttersäure ist eine öartige, farblose, penetrant nach ranziger Butter riechende, stark sauer und ätzend schmeckende Flüssigkeit von 0,97 specif. Gewicht und 157° C. Siedepunkt. Ist mit blauer Flamme als

Dampf brennbar, wird auch bei — 20° C. nicht fest, wohl aber in einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen, wird aber aus der wässrigen Lösung durch Salze in Gestalt einer Oelschicht wieder abgeschieden.

Die Buttersäure ist vor allem das Oxydationsproduct des ihr zugehörigen (normalen) Butylalkohols, ist aber auch als Bestandtheil des thierischen Organismus, theils frei, theils an Basen gebunden aufgefunden, so findet sie sich frei im Scheweisse, zuweilen in den Magencontentis und in dem übelriechenden Saft, welchen viele Laufkäfer: Arten der Gattung *Carabus*, wenn man sie reizt, aus einer am After liegenden Drüse ejaculiren. Als Glycerid ist die Buttersäure ein Bestandtheil der Butter, bei deren Ranzigwerden sie frei wird und an Basen gebunden hat man sie im Harn und Blute, in den Flüssigkeiten des Fleisches und vieler Drüsen nachgewiesen. Die Buttersäure findet sich ferner in reichlicher Menge im Johannisbrod (*Siliqua dulcis*), den Früchten des Seifenbaumes und der *Gingko biloba*, in den sauren Gurken, dem Sauerkraut, ist auch in geringer Menge als Bestandtheil einiger Mineralquellen nachgewiesen und entsteht überhaupt bei verschiedenen Gährungsprocessen, aus Zucker, Stärke, milchsauren Salzen, bei der trockenen Destillation des Tabacks (buttersaures Ammoniak ist ein Bestandtheil des Tabacksaftes), bei der Oxydation der Albuminate durch Braunstein und Schwefelsäure, bei der Fäulniss dieser Stoffe sowie des Leims, Leders, bei der Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure, bei der Behandlung der Crotonsäure,  $C_4H_6O_2$ , mit Wasserstoff *in statu nascendi*:  $C_4H_6O_2 + 2H = C_4H_8O_2$ , und auf andere Weise mehr.

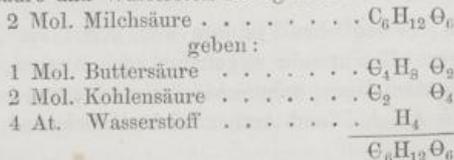
Bildung und Vorkommen.

In reichlichster Menge erhält man die Buttersäure aus Johannisbrod, welches man fein zerstoßen und mit Wasser angerührt, bei etwa 20° bis 30° C. unter Zusatz von faulem Käse und allmählicher Neutralisation der gebildeten Säure durch Kreide gähren lässt. Die gegohrene, buttersauren Kalk enthaltende Masse wird mit verdünnter Schwefelsäure destillirt und die übergegangene Säure durch wiederholtes Binden an Natron, Destillation des Natronsalzes mit Schwefelsäure, schliesslich Rectification des durch Chlorcalcium entwässerten Destillates unter Beachtung des Siedepunktes rein erhalten.

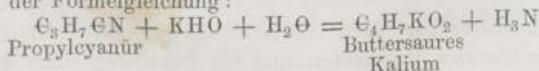
Darstellung.

In ähnlicher Weise erhält man Buttersäure aus Zucker, indem man denselben mit Kreide, faulem Käse und Wasser gähren lässt. Es wird hierbei zuerst Milchsäure gebildet, die ihrerseits durch die Buttersäuregährung in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff zerlegt wird:

Buttersäuregährung.



Man erhält endlich Buttersäure durch Kochen von Propylcyanür mit Kalilauge nach der Formelgleichung:



Buttersaure Salze.

Buttersaure Salze. Die buttersauren Salze sind krystallisirbar, in trockenem Zustande geruchlos, in feuchtem aber nach Butter riechend. Die Salze der Alkalien sind zerfliesslich, sie und die Salze der alkalischen Erden zerfallen bei schwacher Glühhitze in kohlenaure Salze und Butyron. Alle Salze der Buttersäure sind in Wasser mehr oder weniger löslich, einige lösen sich auch in Weingeist.

Buttersaurer Baryt.

Der buttersaure Baryt,  $\left. \begin{matrix} C_4H_7O' \\ Ba \end{matrix} \right\} \Theta$ , oder richtiger:  $\left. \begin{matrix} C_4H_7O' \\ Ba'' \end{matrix} \right\} \Theta$ , krystallisirt mit 1 oder 2 Mol. Krystallwasser in perglänzenden, in Wasser und Weingeist löslichen Blättchen. Auf Wasser geworfen, rotiren die Krystalle ähnlich dem Campher, bis sie gelöst sind.

Buttersaures Silber.

Das buttersaure Silber,  $\left. \begin{matrix} C_4H_7O' \\ Ag \end{matrix} \right\} \Theta$ , stellt in heissem Wasser lösliche, am Lichte sich schwärzende, glänzende Blättchen dar.

Butteressigsäure.

Buttersaure und essigsäure Salze vermischt, krystallisiren aus Lösungen zu gleichen Molecülen zu den butteressigsäuren Salzen, die den propionsäuren Salzen isomer sind. Man hat darin eine eigenthümliche Säure: die Butteressigsäure, angenommen.

Aether der Buttersäure.

## Zusammengesetzte Aether der Buttersäure.

Buttersaures Methyl.

Buttersaures Methyl:  $\left. \begin{matrix} C_4H_7O' \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} \Theta$ .

Wasserhelle Flüssigkeit von 1,029 specif. Gew. und 102° C. Siedepunkt, von Reinetten ähnlichem, angenehmem Geruch, in Wasser wenig löslich.

Das sich erhitzende Gemisch von 2 Thln. Buttersäure, 2 Thln. Methylalkohol und 1 Thl. Schwefelsäure zerfällt sogleich in zwei Schichten, wovon die obere Buttersäure-Methyläther ist. Sie wird abgenommen, für sich destillirt und durch Entwässern und Rectificiren gereinigt.

Buttersaures Aethyl.

Buttersaures Aethyl:  $\left. \begin{matrix} C_4H_7O' \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} \Theta$ .

Buttersaures Aethyloxyd, Buttersäure-Aethyläther. Buttersäureäther.

Wasserhelles, bewegliches Fluidum von 0,901 specif. Gewicht und 119° C. Siedepunkt. Riecht sehr angenehm nach Ananas, Reinetten, oder wohl auch nach gutem Rum, schmeckt süß und etwas brennend, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich und sehr leicht entzündlich.

Durch längere Einwirkung von Ammoniak geht es in Butyramid über.

Der Buttersäureäther wird vielfach angewendet. Er dient zum Aromatisiren schlechter Rumsorten und zur Bereitung eines künstlichen

Rums.  
Essenz  
tersäur  
Confitu  
kes, de  
ten edl  
Arom

Ma  
den gle  
scheide  
tion üb  
strie st  
die erh  
mit ein  
versetz  
stellte  
äther,  
beeintr

B  
ist no  
chende  
löslich  
W  
alkoho

73° b  
hol un  
bei G  
mit K  
einer

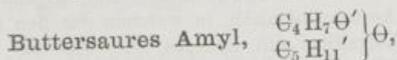
ser w  
flücht  
Acety  
D  
stein  
sich i  
oxyd,  
saure

Rums. Unter dem Namen Ananas - Oel (*pine apple oil*) kommt eine Essenz in den Handel, welche nichts wie mit Weingeist verdünnter Buttersäureäther ist. Sie wird in der Parfümerie, zum Aromatisiren von Confituren und in England zur Bereitung eines limonadeartigen Getränkes, des *pine apple ale*, angewendet. Es ist möglich, dass der Geruch alten edlen Rums, das Bouquet gewisser Bordeauxweine, vielleicht auch das Arom einiger Obstarten, von geringen Mengen Buttersäureäthers herrührt.

Ist mit Weingeist verdünnt das Ananasöl des Handels.

Man erhält den Buttersäureäther beim Vermischen von Buttersäure mit der gleichen Gewichtsmenge Alkohol und Schwefelsäurehydrat; der Aether scheidet sich sogleich ab und wird durch Waschen mit Wasser und Rectification über Chlorcalcium gereinigt. Im Grossen, zur Anwendung in der Industrie stellt man den Buttersäureäther dar, indem man Butter mit Kali verseift, die erhaltene Seife in möglichst wenig starkem Alkohol in der Wärme löst, mit einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt und destillirt. Das Destillat wird wie oben gereinigt. Der so dargestellte Aether enthält wahrscheinlich noch Capron-, Caprin- und Caprylsäureäther, die aber ebenfalls wohlriechend sind und daher die Anwendung nicht beeinträchtigen.

Darstellung.

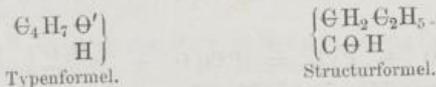


ist noch wenig gekannt. Sehr angenehm nach Aepfeln und Birnen riechende, bei 176° C. siedende Flüssigkeit. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Buttersaures Amyl.

Wird durch Destillation eines Gemisches von buttersaurem Natron, Amylalkohol und Schwefelsäure gewonnen.

Butyraldehyd. Butyrylhydrür.



Aetherisch riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, zwischen 73° bis 77° C. siedend, in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. An der Luft rasch zu Buttersäure oxydirt, namentlich bei Gegenwart von Platinschwarz, aus Silberlösungen Silber reducirend, mit Kali verharzend. Mit Ammoniak verbindet sich der Butyraldehyd zu einer weissen Krystallmasse von

Butyraldehyd.

Butyraldehyd - Ammoniak:  $C_4H_8O.NH_3 + 5H_2O$ , das in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich ist, in der Wärme schmilzt, sich verflüchtigt und in weingeistiger Lösung sich gegen Schwefelwasserstoff dem Acetylaldehyd analog verhält (Butyraldin).

Butyraldehyd-Ammoniak.

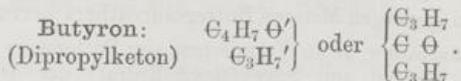
Das Butyraldehyd wurde bei der Oxydation der Albuminate durch Braunstein und Schwefelsäure, neben vielen anderen Producten gewonnen und bildet sich in geringer Menge auch bei der Behandlung des Leucins mit Bleisuperoxyd, sowie bei der Destillation eines Gemenges von essigsaurem und buttersaurem Kalk (neben Propylaldehyd).

232 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Bei der trockenen Destillation des buttersauren Kalks bildet sich neben Butyron und anderen Producten das mit dem Butyraldehyd isomere

Butyral.

Es verhält sich vollkommen wie ein Aldehyd und unterscheidet sich von dem bei der Oxydation der Albuminate erhaltenen Aldehyd nur durch einen höheren Siedepunkt; auch soll es sich mit Ammoniak nicht verbinden, wohl aber mit sauren schwefligsauren Alkalien.

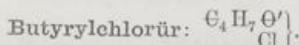


Butyron.

Farbloses Fluidum von durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack, bei 138° C. siedend, von 0,83 specif. Gewicht. In einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure erstarrt es krystallinisch, in Wasser ist es sehr wenig löslich. Mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet es sich zu krystallisirenden Doppelverbindungen.

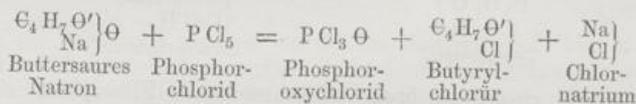
Gemischte Acetone.

Man erhält das Butyron durch Behandlung des Diäthylcarboketonsäureäthers mit alkoholischer Kalilauge, so wie bei der trocknen Destillation des buttersauren Kalks neben Butyral und anderen Producten, welche sogenannte gemischte Acetone darstellen: Acetone nämlich, in welchen das den typischen Wasserstoff ersetzende Alkoholradical ein anderes ist, wie das dem eigentlichen Aceton entsprechende. So erhält man bei der trockenen Destillation des buttersauren Kalks neben



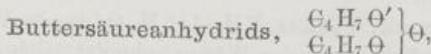
Butyrylchloride.

Erhält man durch Destillation von Phosphorchlorid mit buttersaurem Natron:



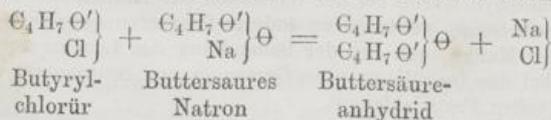
als eine schwere, an der Luft rauchende, nach Salzsäure und Buttersäure riechende Flüssigkeit, die bei 95° C. siedet und durch Wasser sogleich in Buttersäure und Salzsäure zerlegt wird.

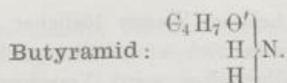
Das Butyrylchlorür ist der Ausgangspunkt für die Darstellung des



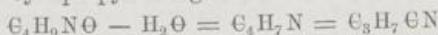
Buttersäureanhydrid.

einer farblosen, bei 190° C. siedenden Flüssigkeit von 0,978 specif. Gew., welche mit Wasser nicht mischbar ist. Man erhält es durch Einwirkung von Butyrylchlorür auf buttersaures Natrium nach der Formelgleichung:





Farblose Krystallblätter von süßem, hintennach bitterlichem Geschmack, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Das Butyramid schmilzt bei 115° C. und ist ohne Zersetzung flüchtig. Von Phosphorsäureanhydrid wird es in Cyanpropyl übergeführt:



Phosphorchlorid giebt damit ebenfalls Cyanpropyl, Phosphoroxchlorid und Salzsäure.

Das Butyramid giebt mit Quecksilber eine krystallisirende Verbindung.

Das Butyramid bildet sich bei längerer Einwirkung von Ammoniak auf buttersaures Aethyl.

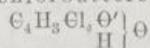
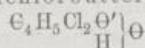
Ausserdem ist eine **Thiobuttersäure**,  $\left. \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_7\text{O}' \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{S}$ , dargestellt.

Thiobuttersäure.

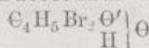
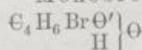
Von Substitutionsderivaten der Butyrylreihe sind mehrere brom- und chlorhaltige dargestellt. So

Substitutionsderivate des Butyryls.

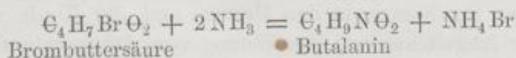
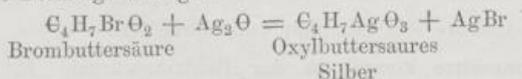
Dichlorbuttersäure und Tetrachlorbuttersäure:



Monobrom- und Dibrombuttersäure:



Monobrombuttersäure mit Silberoxyd behandelt giebt Butylactinsäure oder eine damit isomere Säure (Oxybuttersäure) — mit Ammoniak gekocht Amidobuttersäure (Butalanin). Diese beiden Umsetzungen erläutern nachstehende Formelgleichungen:



Isobuttersäure: wahrscheinlich  $\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}\Theta\Theta\text{H} \end{array} \right.$ .

Diese der Buttersäure isomere, ihr aber auch ausserordentlich ähnliche Säure entsteht aus dem Isopropylcyanür auf analoge Weise, wie die gewöhnliche Buttersäure aus Propylcyanür, nämlich durch Behandlung mit Kalilauge; wahrscheinlich damit identisch ist ferner die durch Einwirkung von Jodmethyl auf Dinatriummessigäther entstehende Dimethyl-essigsäure (vergl. S. 214).

Isobuttersäure.

Die Isobuttersäure besitzt einen weniger unangenehmen und haften Geruch wie die normale Buttersäure, siedet bei 153° C. und giebt Derivate, welche einen durchschnittlich niedrigeren Siedpunkt zeigen, wie jene der Buttersäure. Ihr specif. Gewicht ist 0,96 bei 0°.

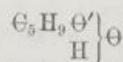
Das isobuttersaure Calcium ist in heissem Wasser löslicher wie in kaltem, während das buttersaure Calcium sich umgekehrt verhält. Auch die Krystallform dieses und des Silbersalzes zeigt Verschiedenheiten.

### Valerylverbindungen.

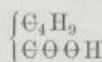
Radical Valeryl:  $C_5H_9O'$  oder  $C_4H_9O\Theta'$ .

#### Valerylsäure.

Syn. Valeriansäure, Baldriansäure.



Typenformel.



Structurformel.

Valeriansäure.

Die Valeriansäure ist eine dünne, farblose, ölige Flüssigkeit von durchdringendem, lange haftendem, käseartigem Geruch und scharfem Geschmack. Papier macht sie durchscheinend, die Flecken verschwinden aber beim Liegen an der Luft wieder. Die Baldriansäure siedet bei  $175^\circ C.$  und hat ein specifisches Gewicht von 0,96, sie schwimmt daher auf Wasser, mit dem sie sich nur schwierig mischt. Sie bedarf nämlich 30 Theile Wasser zur Auflösung, mit weniger Wasser geschüttelt, scheidet sie sich alsbald als ölige Schicht wieder ab. Die so mit Wasser geschüttelte Säure enthält aber noch 1 Mol. Wasser und besitzt daher die Formel:  $C_5H_{10}O_2 + H_2O$ . Mit Alkohol und Aether mischt sich die Valeriansäure in allen Verhältnissen. Ihr Dampf ist brennbar.

Die Valeriansäure löst Campher und Harze auf.

Vorkommen und Bildung.

Die Valeriansäure kommt in der Baldrianwurzel: *R. Valerianae officinalis* (daher ihr Name), in den Beeren und der Rinde von *Viburnum opulus*, der Angelicawurzel, der Wurzel von *Athamanta Oroselinum* u. s. w., im Oel mehrerer Delphinarten, namentlich *Delphinus globiceps* und im Käse, insbesondere im gefaulten vor. Ihre Bildungsweisen sind ähnliche wie die der Buttersäure. Als die dem Amylalkohol entsprechende Säure entsteht sie durch Oxydation des Amylalkohols, wobei dieser zuerst in Valeraldehyd und dann in Valeriansäure übergeht; sie bildet sich ferner beim Ranzigwerden der Fette, bei der Oxydation und der Fäulniss der Albuminate, bei der Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure neben allen übrigen flüchtigen Säuren der Reihe, bei der Oxydation des Leims durch Chromsäure, bei dem Schmelzen der Albuminate, oder auch wohl des Leucins mit Kalihydrat und auf mehrfach andere Weise.

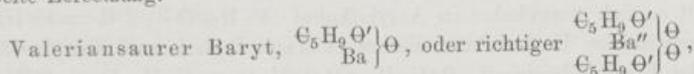
Darstellung.

Die beste Methode ihrer Darstellung besteht darin, Amylalkohol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu destilliren. Das Destillat enthält freie

Valeriansäure, valeriansaures Amyl und Valeraldehyd. Durch Schütteln mit Kalilauge löst sich die Valeriansäure als valeriansaures Kali auf, während valeriansaures Amyl und Valeraldehyd ungelöst bleiben. Man trennt die unlösliche Oelschicht von der Lösung, verdunstet letztere und zerlegt das valeriansaure Kali durch Destillation mit Schwefelsäure.

Valeriansaure Salze. Die Salze der Valeriansäure mit Alkalien sind sehr leicht löslich und nur schwierig krystallisirt zu erhalten, die meisten übrigen Salze krystallisiren in perlmutterglänzenden Blättchen, alle schmecken und riechen namentlich im feuchten Zustande baldrianartig. In höherer Temperatur verhalten sie sich analog den buttersauren. Das Kalisalz verliert beim Erhitzen anfänglich reine Valeriansäure, das Kalk- und Barytsalz geben Valeron.

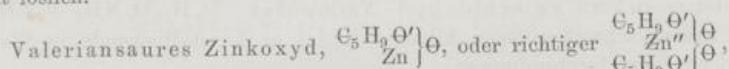
Man erhält die valeriansauren Salze durch Sättigen der betreffenden Basen, oder ihrer kohlsauren Verbindungen mit freier Valeriansäure oder durch doppelte Zersetzung.



krystallisirt in glänzenden, leicht zerreiblichen Säulen und ist in Wasser leicht löslich.

Valeriansaure Salze.

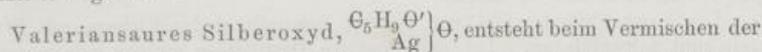
Valeriansaurer Baryt.



krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Schüppchen und Blättchen; es riecht nach Baldriansäure, fühlt sich fettig an und ist in Wasser ziemlich schwer, leichter in Alkohol löslich. Dieses Salz ist officinell und wird als Heilmittel angewendet.

Valeriansaures Zinkoxyd.

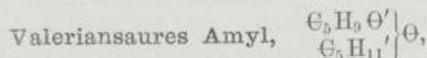
Das valeriansaure Zinkoxyd ist officinell.



Lösungen von baldriansaurem Kali oder Natron und salpetersaurem Silberoxyd als weisser käsiger Niederschlag, der in kochendem Wasser löslich ist; aus der erkaltenden Lösung scheidet sich das valeriansaure Silberoxyd in feinen silberglänzenden Blättchen aus.

Valeriansaures Silberoxyd.

Von den zusammengesetzten Aethern der Valeriansäure verdient besondere Erwähnung:

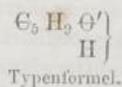


valeriansaures Amyloxyd, Valeriansäure-Amyläther. Bewegliche, durchdringend nach Aepfeln riechende, bei 196° C. siedende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit. Mit Weingeist und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen. Die weingeistige verdünnte Lösung hat einen sehr lieblichen Aepfelgeruch und wird unter dem Namen Apfelöl, *apple-oil*, in der Parfümerie angewandt.

Das valeriansaure Amyl kommt mit Weingeist verdünnt unter dem Namen Apfelöl in den Handel.

## Valeralaldehyd.

Syn. Valerylhydrür, Valeral.



Typenformel.



Structurformel.

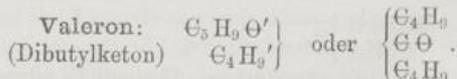
Valeraldehyd.

Farblose, nach Aepfeln, zugleich aber erstickend riechende, brennend schmeckende, bei 97° C. siedende Flüssigkeit von 0,805 specif. Gewicht, unlöslich in Wasser und ölig darauf schwimmend, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich. An der Luft, namentlich rasch unter Mitwirkung von Platinschwarz oder activem Sauerstoff, geht der Valeraldehyd in Valeriansäure über; mit Natriumamalgam zusammengebracht verwandelt er sich umgekehrt in Amylalkohol:  $\text{C}_5 \text{H}_{10} \Theta + 2 \text{H} = \text{C}_5 \text{H}_{12} \Theta$ ; mit kaustischem Kalk erhitzt liefert er Amylalkohol und Valeriansäure, nach der Formelgleichung:  $2 (\text{C}_5 \text{H}_{10} \Theta) + \text{H}_2 \Theta = \text{C}_5 \text{H}_{10} \Theta_2 + \text{C}_5 \text{H}_{12} \Theta$ . Aus Silberlösungen reducirt er metallisches Silber. Mit Ammoniak verbindet er sich zu Valeraldehyd-Ammoniak:  $\text{C}_5 \text{H}_{10} \Theta, \text{NH}_3 + 7 \text{H}_2 \Theta$ , mit sauren schwefligsauren Alkalien bildet er krystallisirende in Wasser lösliche Doppelverbindungen.

Cyanwasserstoff und Salzsäure verwandeln das Valeraldehyd-Ammoniak in Leucin.

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Valeraldehyd-Ammoniak bildet sich das dem Thialdin homologe Valeraldin als dickflüssiges Oel. Mit Cyanwasserstoff und Salzsäure behandelt, verwandelt sich das Valeraldehyd-Ammoniak in Leucin (s. unten).

Der Valeraldehyd bildet sich bei der Behandlung des Klebers mit Braunstein und Schwefelsäure, bei der trocknen Destillation einiger valeriansauren Salze und bei der Oxydation des Amylalkohols und einiger Oele. Wenn man die Valeriansäure durch Oxydation von Amylalkohol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure darstellt, wird der Valeraldehyd neben valeriansaurem Amyl als Nebenproduct gewonnen. Durch Schütteln mit zweifach schwefligsaurem Natron verwandelt man ihn in die schwefligsaure Doppelverbindung, die man durch kohlenensaures Natron zersetzt.



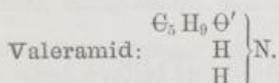
Valeron.

Klare, farblose, bewegliche, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, schmeckt brennend, ist leichter als Wasser, mischt sich damit nicht, wohl aber mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Das Valeron siedet bei 165° C. und geht mit doppelt schwefligsauren Alkalien keine Verbindungen ein.

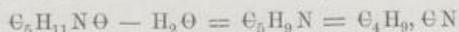
Wird neben Valeral bei der trockenen Destillation eines Gemenges von valeriansaurem Kalk und Kalkhydrat gewonnen.



Farbloses, an der Luft rauchendes Liquidum, welches sich mit Wasser in Salzsäure und Valeriansäure umsetzt und bei der Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf valeriansaures Natron gebildet wird.

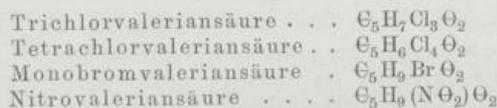


Glänzende, weisse, über 100° C. schmelzende und dann sublimirende Blättchen, in Wasser leicht löslich. Gehen beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in Valeronitril oder Butylecyanür über:



Man erhält das Valeramid durch längere Einwirkung von Ammoniak auf Valeriansäure-Aethyläther.

Von Substitutionsproducten der Valerylreihe sind ausser den nachstehenden:



Substitutionsderivate der Valerylreihe.

weitere nicht dargestellt.

Die Monobromvaleriansäure giebt mit Ammoniak Amidovaleriansäure (Valalanin). Die Umsetzung ist der der Monobrombuttersäure in Amidobuttersäure (vergl. S. 233) völlig analog.

Isovaleriansäuren. Der Valeriansäure isomere Säuren sind bis jetzt mit Sicherheit zwei bekannt. Die Trimethylelessigsäure:  $\left. \begin{array}{l} \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{C}\text{O}\text{O}\text{H} \end{array} \right\}$

welche durch Substitution der drei Atome H des Methyls der Essigsäure durch Methyl entsteht und deren Aether durch Behandlung von Trinitriumessigäther mit Jodmethyl erhalten wird (vergl. S. 214) und eine optisch active Valeriansäure, welche aus optisch activem Amylalkohol durch ein Oxydationsgemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure entsteht und den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ablenkt, während die gewöhnliche Valeriansäure optisch unwirksam ist. Die optisch wirksame Säure siedet bei 170° C., während die gewöhnliche bei 175° C.

siedet. Eine dritte Säure, die Isopropylelessigsäure:  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_7) \\ \text{C}\text{O}\text{O}\text{H} \end{array} \right\}$

welche durch Behandlung von Natriumessigäther mit Isopropyljodür und Zerlegung des so gebildeten isopropylelessigsäuren Aethyls mit Kali dargestellt wird (vergl. S. 214), scheint mit der gewöhnlichen Valeriansäure identisch zu sein. Alle drei sind aber nur sehr unvollständig gekannt.

Isovaleriansäuren.



Flüssigkeit, sich wie die übrigen Aldehyde verhaltend. Giebt mit Wasserstoff *in statu nascendi* Caproylalkohol:  $C_6H_{12}O + 2H = C_6H_{14}O$ .

Capronsäureanhydrid:  $\left. \begin{matrix} C_6H_{11}O' \\ C_6H_{11}O \end{matrix} \right\} O$ , und Capron:  $\left. \begin{matrix} C_6H_{12}O' \\ C_5H_{11}' \end{matrix} \right\}$  oder  $\left\{ \begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_6O \\ C_5H_{11} \end{matrix} \right.$

sind noch wenig studirt und von keinem weiteren Interesse.

**Isocapronsäuren.** Eine mit der gewöhnlichen Capronsäure isomere Säure erhält man aus Amylen,  $C_5H_{10}$ , welches mit Bromwasserstoff Isoamylbromür liefert. Dieses verwandelt sich mit Cyankalium in Isoamylcyanür, welches seinerseits bei der Behandlung mit Kali Isocapronsäure liefert. Unterscheidet sich durch den Geruch und einige Eigenschaften ihrer Salze von der gewöhnlichen Säure, ist aber noch wenig studirt. Ueber ihre Constitutionsformel lässt sich nichts Bestimmtes aussagen. Isomer der Capronsäure ist ferner die Diäthyllessigsäure,  $\left\{ \begin{matrix} CH(C_2H_5)_2 \\ C_2O_2H \end{matrix} \right.$ , welche man durch Einwirkung von Jodäthyl auf Dinatriumessigäther als Diäthyllessigsäureäther erhält (vergl. S. 214). Auch ihr Geruch ist verschieden von jenem der gewöhnlichen Säure, sie bildet ferner ein in Wasser leicht lösliches, in feinen Nadeln krystallisirendes Silbersalz, während das gewöhnliche capronsäure Silber in Wasser kaum löslich ist.

Isocapronsäuren.

Ferner ist zu erwähnen, dass die aus Cyanamyl dargestellte Capronsäure die Polarisationsebene nach rechts ablenkt, wenn das Cyanamyl aus optisch activem Amylalkohol bereitet wurde, während, wenn dazu inactiver Amylalkohol diente, auch die Säure inactiv ist. Optisch inactiv ist endlich auch die aus Cocosnussöl dargestellte Capronsäure.

### Oenanthylverbindungen.

Radical Oenanthyl:  $C_7H_{13}O'$  oder  $C_6H_{13}EO'$ .

#### Oenanthylsäure.

$\left. \begin{matrix} C_7H_{13}O' \\ H \end{matrix} \right\} O$   
Typenformel.

$\left\{ \begin{matrix} C_6H_{13} \\ C_6O_2H \end{matrix} \right.$   
Structurformel.

Farblose, aromatisch riechende ölige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, darauf schwimmend, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Siedet bei  $212^\circ C$ , wobei aber ein Theil bereits zersetzt wird. Auch in Salpetersäure ist die Oenanthylsäure in der Kälte ohne Zersetzung löslich. Mit Baryt erhitzt, liefert sie Caproylhydrür (Hexylwasserstoff)  $C_6H_{14}$ .

Oenanthylsäure.

Die Oenanthylsäure erhält man durch Oxydation des Oenanthols, des Ricinusöls, der Oelsäure, des Wachses und verschiedener Fette mittelst Salpetersäure, sowie beim Schmelzen von Sebacylsäure mit Kalihydrat.

Die oenanthylsauren Salze verhalten sich im Allgemeinen denen der anderen flüchtigen fetten Säuren ähnlich; die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, die der alkalischen Erden schwer löslich, die der ande-

Oenanthylsaure Salze.

ren Metalloxyde sind unlöslich in Wasser, aber einige davon löslich in Alkohol. Gleiche Molecüle önanthylsaurer und essigsaurer Kalk geben bei der Destillation Methylönanthon:  $C_8H_{16}O$ . Die trockenen Salze werden von Wasser schwierig benetzt. Von den zusammengesetzten Aethern des Oenanthyls ist der

Oenanthyl-  
saurer  
Aethyl.

Oenanthylsäure-Aethyläther:  $\left. \begin{matrix} C_7H_{13}O' \\ C_2H_5' \end{matrix} \right\} O$ , zu erwähnen, den man erhält, indem man Chlorwasserstoffgas durch eine alkoholische Lösung von Oenanthylsäure leitet, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali neutralisirt und dann destillirt. Auch durch Behandlung von Natriumessigäther mit Jodamyl wird er erhalten (vgl. S. 214); die Oenanthylsäure ist daher Amylessigsäure, d. h. Essigsäure, in deren Methylgruppe 1 Atom Wasserstoff durch Amyl substituirt ist. Das önanthylsaure Aethyl ist eine angenehm riechende, in der Kälte zu Krystallen erstarrende Flüssigkeit.

Oenanth-  
aldehyd.

Oenanthol (Oenanthaldehyd):  $\left. \begin{matrix} C_{17}H_{13}O' \\ H \end{matrix} \right\}$  oder  $\left\{ \begin{matrix} C_6H_{13} \\ C\Theta H \end{matrix} \right.$  wird neben anderen Producten bei der trockenen Destillation des Ricinusöls erhalten und als Aldehyd der Oenanthylsäure betrachtet. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 0,827 specif. Gewicht, aromatischem Geruch, anfangs süßlichem, hinterher scharfem Geschmack. In Wasser wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich; in der Kälte erstarrt das Oenanthol krystallinisch und siedet bei  $156^{\circ}C$ . An der Luft verwandelt es sich unter Sauerstoffaufnahme in Oenanthylsäure; dieselbe Veränderung erleidet es durch oxydirende Agentien. Aus Silberoxydlösungen scheidet es beim Erwärmen metallisches Silber aus. Mit sauren schwefligsauren Alkalien bildet es krystallisirende Doppelverbindungen. Mit Aetzkalk destillirt soll es sich dem Valeraldehyd vollkommen analog verhalten; es soll nämlich Oenanthylalkohol und Oenanthylsäure neben mehreren secundären Producten, worunter Oenanthon,  $C_{13}H_{26}O$ , liefern. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht es nicht in den correspondirenden Heptylalkohol über und ist seine Aldehydnatur überhaupt noch zweifelhaft.

Ausser diesen Oenanthylverbindungen ist noch das Anhydrid, das Amid und das Keton dargestellt. Letzteres:

Oenanthon. Oenanthaceton:  $\left. \begin{matrix} C_7H_{13}O' \\ C_6H_{13}' \end{matrix} \right\}$  oder  $\left\{ \begin{matrix} C_6H_{13}' \\ C\Theta \\ C_6H_{13} \end{matrix} \right.$

Oenanthon. krystallisirt in farblosen grossen Blättern, bei  $+30^{\circ}C$ . schmelzend und bei  $254^{\circ}$  bis  $255^{\circ}C$ . siedend. Specifisches Gewicht 0,825. Löslich in Weingeist.

Das Oenanthon bildet sich bei der trockenen Destillation des önanthylsauren Kalks und bei der Destillation von Oenanthol mit Aetzkalk als Nebenproduct.

Auch ein gemischtes Keton, das

Methylönanthon:  $\left. \begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}' \\ \text{C}_8\text{H}_5 \end{matrix} \right\}$ , ist dargestellt.

Farblose, bewegliche, bei 172° C. siedende Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Methyl-  
önanthon

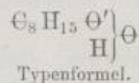
Man erhält es bei der Destillation des Ricinusöls mit Aetznatron als Nebenproduct, ausserdem bei der Destillation eines Gemenges von önanthylsaurerem und essigsaurerem Kalk.

### Caprylverbindungen.

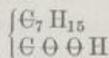
Radical Capryl:  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}'$  oder  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{C}\text{O}'$ .

Von den Verbindungen dieses Radicals erwähnen wir folgende:

#### Caprylsäure.



Typenformel.



Structurformel.

Oelige, nach Schweiss riechende Flüssigkeit von 0,90 specif. Gewicht, bei + 9° in Nadeln erstarrend, bei + 13° C. schmelzend, bei 238° C. siedend. In Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich.

Die Caprylsäure ist ein Bestandtheil ranziger Fette, der Butter, des Cocosnussöls, des Runkelrübenfuselöls, des Weinfuselöls, des Käses, soll auch in der Wurzel von *Arnica montana* vorkommen und wird durch Oxydation der Oelsäure und vieler Fette mittelst Salpetersäure ebenfalls erhalten.

Die caprylsauren Salze sind im Allgemeinen schwerer löslich als die der vorhergehenden Säuren. Nur die mit alkalischer Basis sind leicht löslich in Wasser. Caprylsaure  
Salze.

Der caprylsäure Baryt krystallisirt in feinen fettglänzenden Schüppchen. Er bedarf 50 Thle. kochendes Wasser zur Lösung.

Von den zusammengesetzten Aethern des Capryls sind das caprylsäure Methyl und Aethyl dargestellt. Das caprylsäure Aethyl hat einen lieblichen Geruch nach Ananas. Zus. Aether-  
arten.

Von weiteren Caprylverbindungen sind dargestellt:

Caprylsäure-Anhydrid und Caprylon (Caprylketon). Letzteres ist eine feste wachsähnliche krystallinische Masse.

### Pelargonylverbindungen.

Radical Pelargonyl:  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}'$  oder  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}\text{O}'$ .

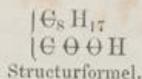
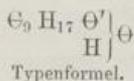
Die Verbindungen dieses Radicales sind sehr unvollkommen studirt.

Wir heben daher nur die Säure hervor:

v. G. Orup-Besanez, Organische Chemie.

Pelargonylsäure.

Syn. Pelargonsäure.



Pelargon-  
säure.

Oelartige Flüssigkeit, in der Kälte krystallinisch erstarrend und bei 260° C. siedend. In Wasser ist die Pelargonsäure so gut wie unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Aether.

Vorkom-  
men.

Die Pelargonsäure ist in den Blättern von *Pelargonium roseum*, einer unter dem Namen „rosenduftender Kranichschnabel“ bekannten Pflanze aus der Familie der *Geraniaceae* enthalten und entsteht durch Oxydation der Oelsäure und vieler Fette mit Salpetersäure.

Auch bei der Behandlung des Rautenöls mit Salpetersäure tritt sie neben Caprinsäure auf.

Die Salze und Aether der Pelargonsäure sind noch wenig studirt, von ersteren sind nur die der Alkalien in Wasser löslich.

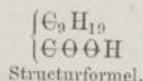
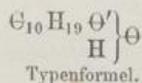
Caprinylverbindungen.

Radical Caprinyl:  $C_{10} H_{19} O'$  oder  $C_9 H_{19} O \Theta'$ .

Von diesen erwähnen wir:

Caprinylsäure.

Syn. Caprinsäure.



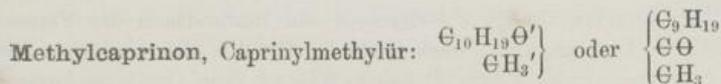
Caprin-  
säure.

Die Caprinsäure ist eine weisse krystallinische Masse von schwachem Schweiss- oder Bocksgeruch, die bei 29,5° C. schmilzt, sich mit Wasserdämpfen bei der Destillation in wenig erheblicher Menge verflüchtigt, für sich aber erst bei 264° C., wobei sie sich gelblich färbt, destillirt. Die Caprinsäure ist in Wasser wenig löslich, schwimmt auf demselben, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Vorkommen  
und  
Bildung.

Vorkommen und Bildung. Die Caprinsäure ist ein Bestandtheil der Butter der Kuh- und Ziegenmilch, des Cocosnussöles, des Leberthrans, des Fuselöls der schottischen Branntweimbrennereien, des Fuselöls des aus Rübenmelasse gewonnenen Branntweins und des Weinfuselöls. Sie bildet sich ausserdem bei der Behandlung des Rautenöls, der Oelsäure und der Choloidinsäure mit Salpetersäure.

Caprinsäure Salze. Von diesen sind nur die mit Alkalien in Wasser leicht löslich. Der caprinsäure Baryt krystallisirt in feinen fettglänzenden Nadeln oder Schüppchen, löst sich sehr schwer in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. Der Caprinsäure-Aethyläther ist eine obstartig riechende, bei 243° C. siedende Flüssigkeit von 0,862 specif. Gewicht.



Dieses gemischte Keton bildet den Hauptbestandtheil des flüchtigen Rautenöls, welches durch Destillation der Gartenraute: *Ruta graveolens*, mit Wasser erhalten wird. Methyl-Caprinon.

Das gereinigte Rautenöl ist eine schwach aber angenehm nach Rauten riechende ölige Flüssigkeit von 0,83 specif. Gewicht. Bei — 2° C. krystallisirt es in glänzenden Blättchen, bei 228° C. siedet es. Rautenöl.

Es vereinigt sich mit doppelt schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Doppelverbindungen, aber nicht mit Ammoniak. Durch verdünnte Salpetersäure wird es in Caprinsäure verwandelt. Bei Anwendung concentrirterer Salpetersäure treten neben der Caprinsäure auch noch Pelargonsäure und Capryl- und Capronsäure auf. Aus Silberlösungen scheidet das Rautenöl metallisches Silber als Spiegel aus.

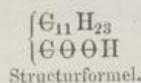
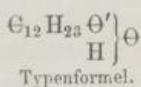
Auch ein Caprinamid ist dargestellt.

### b. Eigentliche fette Säuren.

Von diesen, deren Radicale bereits auf S. 113 zusammengestellt sind und welche sich ebenfalls in ein Alkoholradical und Carbonyl auflösen lassen, beschreiben wir nachstehende:

#### Laurylsäure.

Syn. Laurinsäure, Laurostearinsäure.



Die Laurinsäure ist das erste Glied aus der Reihe der festen fetten Säuren, oder eigentlichen Fettsäuren, deren allgemeine Charaktere bereits S. 197 aufgezählt sind. Laurin-säure.

Sie bildet schuppig krystallinische Massen, oder aus Alkohol krystallisirt, spiessige, nadelförmige Krystalle. Sie schmilzt bei 43,6° C., ist geschmack- und geruchlos, leichter als Wasser, unlöslich darin, löslich aber in Alkohol und Aether.

244 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Ihre Salze sind mit Ausnahme der mit alkalischer Basis in Wasser unlöslich, in Alkohol aber zum Theil löslich.

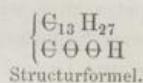
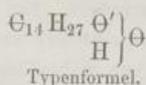
Das laurinsäure Aethyl:  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}'\text{H}$ , welches man erhält, indem man durch die alkoholische Lösung der Laurinsäure Chlorwasserstoffgas leitet und hierauf den Aether mit Wasser fällt, ist ein dickliches, angenehm obstartig riechendes Oel, bei 269° C. siedend.

Vorkommen.

Die Laurinsäure ist als Glycerid ein Bestandtheil des Fettes verschiedener Lorbeerarten, namentlich der Früchte der Lorbeeren, ferner der Pichurimbohnen: *Fabae Pichurim minores* (von *Ocotea pichury minor Mart.*), daher der Name Pichurimtalgsäure für Laurinsäure, des Fettes von *Coccus Azin*, einer auf Schinus-Arten in Mexico lebenden Coccusart (als Arzneimittel unter der Bezeichnung *Age* oder *Azin* in Mexico benutzt), des Dikabrotres (Früchte von *Mangifera Galonensis*, Afrika), — des Cocosnussöls, des Knochenmarkfettes und des Wallraths.

Myristylsäure.

Syn. Myristinsäure.



Myristinsäure.

Schneeweisse, krystallinische, bei 48° bis 49° C. schmelzende Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Bei der Destillation geht ein Theil der Säure unzersetzt über.

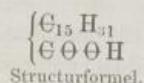
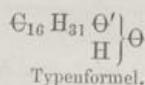
Von den Salzen der Myristinsäure gilt das von den laurinsäuren Salzen Gesagte. Der Myristinsäure-Aethyläther:  $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}'\text{H}$  auf analoge Weise, wie das laurinsäure Aethyl erhalten, krystallisirt aus Alkohol in grossen, harten Krystallen, die leicht schmelzbar sind.

Vorkommen.

Die Myristinsäure ist als Glycerid ein Bestandtheil des Fettes der Früchte von *Myristica moschata*: der Muskatbutter, ausserdem ist sie im Wallrath, im Cocosnussöl, im Dikabrote (vergl. oben) und im Fett der Insektengattung *Coccus* enthalten. Auch ein Bestandtheil der Kuhbutter wäre sie nach einigen Chemikern.

Palmitylsäure.

Syn. Palmitinsäure.



Palmitinsäure.

Die Palmitinsäure stellt schöne weisse, büschelförmig vereinigte, sich fettig anfühlende, geruch- und geschmacklose Nadeln dar, schmilzt bei

62° C. und erstarrt beim Erkalten in der Form zusammengehäufter, krystallinischer Schuppen. In Wasser, auf dem sie schwimmt, ist sie unlöslich, löslich dagegen in kochendem Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren deutlich sauer. Bei vorsichtigem Erhitzen können kleine Quantitäten unzersetzt verflüchtigt werden.

Die Salze der Palmitinsäure gleichen denen der übrigen Fettsäuren. Die palmitinsauren Alkalien sind in Wasser löslich, werden aber durch einen Ueberschuss von Wasser in freies Alkali und sich ausscheidende saure Salze zerlegt. Auch durch Kochsalz werden die palmitinsauren Alkalien aus der Lösung ausgeschieden.

Von den Aethern der Palmitinsäure ist das palmitinsaure Aethyl, Amyl und Cetyl dargestellt.

Palmitinsaures Cetyl, Palmitinsäure-Cetyläther:  $\left. \begin{matrix} C_{16}H_{31}O \\ C_{16}H_{33} \end{matrix} \right\} O$ , Palmitinsäure-Cetyläther

ist der Hauptbestandtheil des Walrathes *Sperma Ceti*, *Cetaccum*, aus dem er durch wiederholtes Umkrystallisiren des käuflichen Walraths rein erhalten werden kann. Auch im Fett der Delphine soll er vorkommen. Derselbe, auch wohl Cetin genannt, stellt weisse, glänzende, geruch- und geschmacklose Blättchen dar, die bei 53° C. schmelzen. In Wasser ist er unlöslich, löslich in kochendem Alkohol, in Aether, Terpenöl und fetten Oelen. Bei vorsichtigem Erhitzen und Luftabschluss kann er unzersetzt destillirt werden. Weingeistiges Kali zerlegt ihn leicht in palmitinsaures Kali und Cetylalkohol.

ist der Hauptbestandtheil des Walraths.

Vorkommen der Palmitinsäure. Als Glycerid ist die Palmitinsäure ein Bestandtheil fast aller Fette, namentlich ein vorwiegender Bestandtheil der festweichen, salbenartigen und überhaupt der thierischen Fette, so des Menschen- und Schweinefetts, der Kuhbutter, des Hammeltalgs u. s. w.; als freie Palmitinsäure ist sie in altem Palmöl, dem pomeranzengelben, butterartigen Fett aus den grünen Früchten von *Avoira Elaëis* oder *Elaëis Guineensis* aufgefunden, als Palmitinsäure-Cetyläther bildet sie den Hauptbestandtheil des Walraths und als Palmitinsäure-Myricyläther den Hauptbestandtheil des Bienenwachses. Aus dem Cetylalkohol, dessen correspondirende Säure sie ist, wird sie durch Erhitzen mit Natronkalk, aus der Oelsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat erhalten.

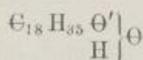
Vorkommen der Palmitinsäure.

Die in den älteren Lehrbüchern als Cetyl- oder Cetinsäure aufgeführte Säure ist mit der Palmitinsäure identisch, die Margarinsäure aber als ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure erkannt.

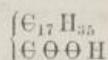
Auch das Aldehyd der Palmitinsäure:  $C_{16}H_{32}O$ , ist dargestellt. Man erhält es bei der Behandlung von Cetylalkohol mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure.

## Stearylsäure.

Syn. Stearinsäure, Talgsäure.



Typenformel.



Structurformel.

Stearin-  
säure.

Die Stearinsäure stellt eine farblose, glänzende, geschmack- und geruchlose, krystallinische Masse, oder aus heissem Alkohol krystallisirt, silberglänzende, weisse Blättchen und Schuppen dar. Sie schmilzt bei 69,2° C. und erstarrt zu einer wachsartigen krystallinischen Masse. Sie ist unlöslich in Wasser, leichter als dieses, löslich in Alkohol und Aether und röthet in ihren Lösungen Lackmus stark. Kleine Mengen davon können bei Luftabschluss unzersetzt destillirt werden.

Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich die Stearinsäure in Palmitinsäure, Palmiton und einen öligen Kohlenwasserstoff. Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie in mehrere niedrigere Glieder der homologen Säurereihe verwandelt. Bei der Destillation mit Kalk giebt sie das wenig studirte Stearon.

Stearinsäure  
Salze.

Von den stearinsäuren Salzen sind nur die stearinsäuren Alkalien in Wasser löslich, die Lösungen schäumen und werden durch viel Wasser in sich ausscheidende saure Salze und in gelöst bleibendes freies Alkali zerlegt. Auch in Weingeist sind die Alkalisalze löslich. Gegen Kochsalz verhalten sich die wässerigen Lösungen wie die der palmitinsäuren Alkalien. Die stearinsäuren Alkalien sind Hauptbestandtheile unserer Seifen, von denen weiter unten ausführlich die Rede sein wird.

Aether der  
Stearin-  
säure.

Die Aether der Stearinsäure werden so wie die der Palmitinsäure dargestellt. Es sind feste krystallinische, leicht schmelzbare Substanzen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Vorkom-  
men.

Vorkommen der Stearinsäure. Als Glycerid kommt die Stearinsäure in den meisten Fetten vor, namentlich aber fehlt sie in keinem thierischen Fette und macht den vorwiegenden Bestandtheil der Talgarten der Pflanzenfresser, insbesondere des Hammeltalgs aus: daher der Name Talgsäure. Je reicher ein Fett an Talgsäure, desto fester ist es und je mehr darin die Talgsäure gegenüber der Palmitinsäure und Oelsäure zurücktritt, desto weicher oder flüssiger ist es.

Anwendung  
zu den Stear-  
inkerzen.

Die Stearinsäure wird technisch angewandt. Unsere sogenannten Stearinkerzen bestehen aus Stearinsäure und es gründet sich ihre Anwendung zu Kerzen darauf, dass sie ein Material darstellt, welches alle Vorzüge des Wachses bei viel niedrigerem Preise in sich vereinigt.

Stearin-  
kerzen-  
fabrikation.

In den Stearinkerzen-Fabriken wird die Stearinsäure im Grossen aus Hammelstalg dargestellt. Zu diesem Behufe werden Hammelstalg, oder harte Talgsorten überhaupt mit Kalkmilch verseift, die erhaltene Kalkseife: die Kalksalze der im Talg enthaltenen fetten Säuren, mit Schwefelsäure zersetzt und die so

abgeschiedenen Säuren, ein Gemenge von Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure, eine gelbe halb feste Masse darstellend, unter die hydraulische Presse zwischen erwärmte Platten gebracht, um die flüssige Oelsäure zu entfernen. Die ausgepresste Masse: im Wesentlichen ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure mit Vorwiegen der ersteren, wird mit Wachs versetzt umgeschmolzen und stellt nun das zur Kerzenfabrikation geeignete Material dar. Es wird geschmolzen in die Kerzenformen gegossen. Den Glanz giebt man den Kerzen durch Ueberfahren mit einem in Weingeist getauchten Lappen. Bevor man der Stearinmasse einen Zusatz von Wachs gab, hat man, um den gleichen Zweck zu erreichen, nämlich zu verhindern, dass die Masse nach dem Schmelzen grob krystallinisch erstarre, etwas Arsenik zugesetzt, ein Verfahren, das in sanitäts-polizeilicher Hinsicht unzulässig ist.

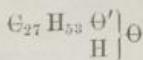
Die Margarinsäure der älteren Lehrbücher ist ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure. Derartige Gemenge haben einen niedrigeren Schmelzpunkt wie die Stearinsäure, ja unter Umständen liegt der Schmelzpunkt selbst unter dem der Palmitinsäure. Bekanntlich findet bei den Metalllegirungen etwas Aehnliches statt.

Die aus dem Bassiaöl, dem durch Auspressen gewonnenen Oele der Samen von *Bassia latifolia*, eines am Himälaya wachsenden Baumes, dargestellte Bassinsäure, sowie die aus den Kockelskörnern dargestellte Stearophansäure sind mit der Stearinsäure identisch.

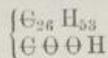
Bassin- und Stearophansäure sind mit der Stearinsäure identisch.

### Cerotylsäure.

Syn. Cerotinsäure.



Typenformel.



Structurformel.

Weisse, wachsartige, krystallinische, bei 78° C. schmelzende Masse, bei Luftabschluss und vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung destillirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol und in Aether. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich in feinen Körnern aus. Von den Salzen und Estern dieser Säure gilt alles von den entsprechenden Verbindungen der Stearinsäure Gesagte.

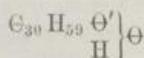
Cerotinsäure

Diese Säure im freien Zustande macht den in Weingeist löslichen Theil des Bienenwachses aus und ist in Verbindung mit Ceryl als Cerotinsäure-Ceryläther ein Bestandtheil des chinesischen Wachses. Aus dem Cerotylalkohol erhält man sie durch Erhitzen mit Natronkalk:  $\text{C}_{27}\text{H}_{56}\Theta + \text{KH}\Theta = \text{C}_{27}\text{H}_{53}\text{K}\Theta_2 + 4\text{H}$ .

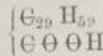
ist ein Bestandtheil des Bienenwachses.

### Melissylsäure.

Syn. Melissinsäure.



Typenformel.



Structurformel.

Die Melissinsäure erhält man durch Erhitzen des Myricylalkohols mit Natronkalk. Letzterer aber wird aus dem Bienenwaxse gewonnen,

Melissinsäure.

248 Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

in welchem er nicht als solcher enthalten ist. Das Bienenwachs enthält nämlich unter anderen Bestandtheilen Palmitinsäure-Myricyläther, der durch Kali in palmitinsaures Kali und Myricylalkohol übergeführt wird. Dieser, mit Natronkalk erhitzt geht in Melissinsäure über.

Die Melissinsäure gleicht der Cerotinsäure, hat aber einen höheren Schmelzpunkt. Sie schmilzt nämlich bei 88° C.

Weitere wenig studirte Säuren der Reihe.

Ausser diesen Säuren sind noch einige andere Glieder der Reihe dargestellt, aber noch wenig studirt, so die Hyänasäure,  $C_{25}H_{50}O_2$ , aus dem Inhalte der Analdrüsentaschen der Hyäne (*Hyäna striata*), welcher ein butterartiges Fett darstellt, die Arachinsäure aus dem Fett der Erdnuss: *Arachis hypogaea* und die Behensäure aus dem Behenöl, welches durch Auspressen der Behennüsse, der Samen der *Moringa pterygosperma* gewonnen wird. Die Formel der Arachinsäure ist:  $C_{20}H_{40}O_2$ , die der Behensäure  $C_{22}H_{44}O_2$ .

Allgemeiner Weg zur Trennung der Säuren.

Die festen fetten Säuren kommen in den Fetten nie einzeln, sondern immer mehrere gleichzeitig gemengt vor. Wegen der Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften ist es schwierig, sie von einander zu trennen und rein darzustellen. Ein Weg ihrer Trennung besteht darin, die betreffenden Fette mit Kali zu verseifen, d. h. die Säuren an Kali zu binden und die Kalisalze durch Chlorwasserstoffsäure zu zerlegen. Die gefällten Säuren werden in Alkohol gelöst und daraus umkrystallisirt. Dabei scheiden sich als die schwerer löslichen, die Säuren mit dem grössten Kohlenstoffgehalt immer zuerst aus, die Säuren mit geringerem Kohlenstoffgehalt dagegen später. Man fährt mit dem Umkrystallisiren fort, bis die Säuren einen constanten Schmelzpunkt zeigen.

Methode der partiellen Fällung.

Eine andere Methode ist die der partiellen Fällung. Die Säuren werden in Alkohol gelöst, Ammoniak bis zur Neutralisation zugesetzt und nun ein Theil der Säuren durch eine alkoholische Lösung von essigsaurer Bittererde gefällt. Hierbei scheiden sich zuerst die Säuren von höchstem Kohlenstoffgehalt ab. Man filtrirt, fällt das Filtrat abermals mit essigsaurer Bittererde und erhält so einen Niederschlag, welcher die Säuren von niederm Moleculargewicht enthält. Diese Niederschläge löst man auf, fällt sie wieder partiell und erhält so immer reineres Material, welches man endlich in Gestalt einer Reihe von Niederschlägen getrennt durch Salzsäure zerlegt und die abgeschiedenen Säuren schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol bis zum constanten Schmelzpunkte reinigt.

Die Verbindungen der Alkoholradicale  $C_nH_{2n+1}$  und der correspondirenden Säureradicale  $C_nH_{2n-1}O$  bilden die vollständigsten heterologen und homologen Reihen der organischen Chemie.

Nachstehendes Schema (S. 250 u. 251) soll nicht nur dies anschaulich machen, sondern auch den Werth der Ordnung der Verbindungen nach solchen Reihen erläutern. Es soll dazu dienen, den Zusammenhang der einer heterologen und einer homologen Reihe angehörenden Substanzen übersichtlich zu machen und gleichzeitig zeigen, wie gerade durch diese Anordnung es möglich wird, nicht nur allein die Existenz bisher noch gar nicht aufgefunder Verbindungen vorherzusagen, sondern wegen der Regelmässigkeiten der Löslichkeitsverhältnisse, der chemischen Charaktere, der Siede- und Schmelzpunkte der Glieder homologer Reihen, sogar die Eigenschaften solcher noch zu entdeckenden Verbindungen im Allgemeinen zu bezeichnen. Wir nehmen in dieses Schema übrigens nur die Haupt-

glieder  
Stoffe  
homolo

Th  
gen: de  
haben  
jene de  
Aneimar  
bilden,  
Kohlen  
durch d  
währen

A  
Verbin  
die che  
liegend  
gen an  
W  
Btylhy  
Propyl

W  
O erse

De  
Se  
welche  
der Ke

glieder der heterologen Reihen auf. Die in einer Horizontalen liegenden Stoffe bilden die heterologen, die vertical unter einander stehenden die homologen Reihen, die Lücken sind überall angedeutet.

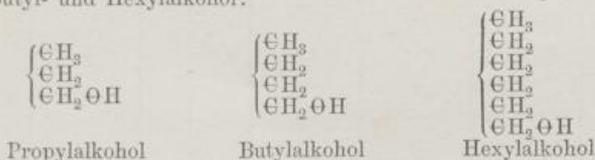
(Siehe das Schema auf den beiden folgenden Seiten.)

Theoretisches. In allen bisher abgehandelten organischen Verbindungen: den Alkoholen, ihren Derivaten, den ihnen entsprechenden Säuren u. s. w. haben wir dieselbe Art der wechselseitigen Bindung der Kohlenstoffatome, jene der einfachen Bindung (  $\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$  ) angenommen. Aus dieser Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome, die gewissermaassen eine Kette bilden, folgt nothwendig, dass bei Verbindungen mit drei und mehr Atomen Kohlenstoff, die in Mitte der Kette liegenden Kohlenstoffatome nur zwei nicht durch den benachbarten Kohlenstoff gesättigte Verwandtschaftseinheiten haben, während die äusseren, die Endglieder der Ketten, deren drei haben, z. B.:

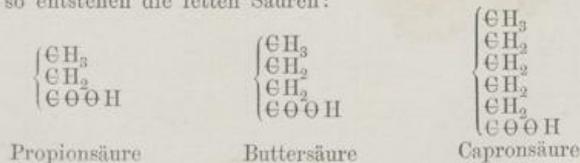


Aus der genaueren Betrachtung der chemischen Umsetzungen solcher Verbindungen, deren chemische Structur unzweifelhaft ist, ergibt sich, dass die chemischen Veränderungen meist zuerst an einem, am Ende der Kette liegenden Kohlenstoffatome, bei den oben als Beispiel gewählten Verbindungen an einem der beiden Methylgruppen vor sich gehen.

Wird in der einen oder anderen Methylgruppe des Propylhydrürs, des Butylhydrürs oder des Hexylhydrürs 1 Atom H durch OH ersetzt, so entstehen Propyl-, Butyl- und Hexylalkohol:



Werden die zwei noch übrigen H-Atome derselben Methylgruppe durch  $\Theta$  ersetzt, so entstehen die fetten Säuren:



Derartig constituirte Alkohole und Säuren werden primäre genannt. Secundäre Alkohole ist man übereingekommen solche zu nennen, bei welchen die Vertretung von Wasserstoff durch  $\Theta\text{H}$  nicht an einem Endgliede der Kette, sondern an einem in der Mitte der Kette liegenden Kohlen-

Theoretisches.

Primäre Alkohole und Säuren.

Secundäre Alkohole.



stoffatome erfolgt. Derartige Alkohole sind der Isopropylalkohol und das Isobutylalkohol:

Isopropylalkohol



Isobutylalkohol



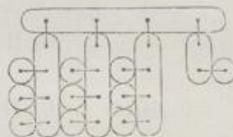
Es liegt in ihrer Structur, dass derartige Alkohole (Pseudoalkohole) keine eigenthümlichen Säuren liefern können, denn an dem Gliede der Kette, an welchem sich das Hydroxyl befindet, sind keine zwei H-Atome mehr, die durch  $\Theta$  vertreten werden könnten. Sie liefern bei der Oxydation Acetone.

Tertiäre  
Alkohole.

Tertiäre Alkohole nennt man mit primären Alkoholen isomere Verbindungen, deren Constitution eine von obiger ganz abweichende ist. Von den vier Verwandtschaftseinheiten eines Kohlenstoffatoms sind drei durch drei Atome Kohlenstoff gesättigt, von welchen jedes 3 H-Atome in die Verbindung einführt, also mit drei Methylgruppen in Verbindung, während an die vierte Verwandtschaftseinheit das Hydroxyl gebunden ist. Ein solcher Alkohol ist das Trimethyl-Carbinol, dessen Structur folgendermassen versinnlicht werden kann:

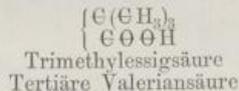
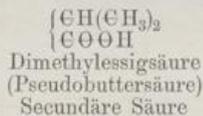


oder graphisch:



Secundäre  
und tertiäre  
Säuren.

Secundäre und tertiäre Säuren endlich nennt man solche Säuren, welche aus primären Säuren durch Substitution des Wasserstoffs der darin enthaltenen Alkoholradicale durch abermals Alkoholradicale entstehen, z. B.:



Vergl. S. 214.

## A n h a n g.

### Wachsarten.

Unter Wachs versteht man verschiedene, theils dem Thier- und theils dem Pflanzenreiche entstammende Substanzen, welche theils Gemenge von Alkoholen und zusammengesetzten Aetherarten der höheren Glieder der festen eigentlichen Fettsäuren sind, theils aber auch freie fette Säuren enthalten. In ihrem allgemeinen Verhalten nähern sie sich den weiter unten abzuhandelnden Fetten, unterscheiden sich davon aber in ihrem chemischen Charakter wesentlich.

Ihre allgemeinen Eigenschaften sind folgende: Feste oder festweiche, zum Theil ungefärbte, zum Theil gefärbte Materien, brüchig in der Kälte, in gelinder Wärme weich, knetbar, klebend, unter 100° C. schmelzend, von eigenthümlichem Glanze, leichter als Wasser, unlöslich darin, schwer oder unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in Aether. Brennbar und mit leuchtender Flamme brennend. Sie sind nichtflüchtig und werden, an der Luft erhitzt, zersetzt.

Allgemeine  
Eigenschaf-  
ten.

Wir zählen zu den Wachsarten und führen als solche auf:

Walrath. *Cetaceum. Sperma Ceti.* Wird aus dem in den Höhlen der Schädelknochen verschiedener Wale (namentlich *Physeter-* und *Delphinusarten*) vorkommenden Oel erhalten. Indem man dieses Oel einige Zeit an der Luft stehen lässt, scheidet sich der Walrath aus. Durch Auspressen, Erwärmen mit verdünnter Kalilauge und Auskochen mit Wasser wird er gereinigt.

Walrath.

Geruch- und geschmacklose, weisse, glänzende und durchscheinende krystallinisch-blätterige Masse, bei 53° C. schmelzend. Seine sonstigen Eigenschaften sind die allgemeinen der Wachsarten einerseits und die des palmitinsäuren Cetyls (siehe Seite 245), seines Hauptbestandtheils, andererseits. Er wird in der Pharmacie und zur Fabrikation von Kerzen angewendet.

sein wesentlicher Bestandtheil ist Palmitinsäure-Cetyläther.

Bienenwachs. Dasselbe bildet bekanntlich die Substanz der Bienenzellen und ist daher ein Secret der Bienen. Um es zu gewinnen, presst man den Honig aus und schmilzt den Rückstand in kochendem Wasser. Um es weiss zu erhalten, wird es an der Sonne oder durch Chlor gebleicht. Es besteht aus einem in kochendem Weingeist löslichen und einem darin unlöslichen Theile. Ersterer besteht fast ganz aus Cerotinsäure, letzterer aus Palmitinsäure-Myricyläther. Es findet in der Technik und Pharmacie vielfache Anwendung.

Bienenwachs,

seine Bestandtheile sind Cerotinsäure und Palmitinsäure-Myricyläther.

Chinesisches Insecten-Wachs. Secret einer Coccusart, *Coccus Pe-la Westr.*, auf den Zweigen von *Fraxinus chinensis*, welcher zu dem Zwecke in China cultivirt wird. Sein Hauptbestandtheil ist Cerotinsäure-Ceryläther.

Chinesisches Insecten-Wachs,

enthält Cerotinsäure-Ceryläther.

Sonstige in ihrem chemischen Verhalten noch nicht näher studirte Wachsarten sind:

Andaquiewachs. Stammt von einer Biene aus Nordamerika und wird dort zur Bereitung von Lackmus gebraucht.

Sonstige Wachsarten.

Palmwachs. Durch Abschaben der Rinde von *Ceroxylon Andicola*, Schmelzen in Wasser und Auspressen gewonnen.

Carnaubawachs. Schwitzt aus den Blättern einer in Brasilien wachsenden Palmart, der *Copernicia cerifera*, aus.

Zuckerrohrwachs. Aus dem Zuckerrohr, *Saccharum officinarum*, gewonnen.

Chlorophyllwachs. Das Chlorophyll, den grünen Farbstoff der Blätter in den Pflanzen begleitend.