Viele organische Verbindungen sind Basen, welche analog dem Ammoniak sich direct mit Säuren verbinden und ebenso Platindoppelsalze bilden. Dadurch, dass man in diesen Salzen die Menge der Chlorwasserstoffsäure oder des Platins ermittelt, lässt sich ebenfalls leicht das Moleculargewicht der Verbindung feststellen.

Die Mehrzahl der organischen Verbindungen sind weder Säuren noch Basen, und in vielen Fällen ist es nicht leicht, die Grösse des Moleculargewichtes zu ermitteln, besonders wenn der betreffende Körper weder flüchtig ist, noch bestimmte Verbindungen eingeht, und nur ein genaues Studium der chemischen Metamorphosen kann hier zum Ziele führen. Die Molecular-grösse von Körpern, welche ohne Zersetzung flüchtig sind, kann dagegen auf sehr einfache Weise gefunden werden; man hat nur die Dampfdichte der Verbindung zu bestimmen, d. h. wieviel mal schwerer als Wasserstoff der Dampf des Körpers ist, da bei allen organischen Verbindungen der Satz gilt, dass das Moleculargewicht derselben im Gaszustande denselben Raum einnimmt, wie 2 Gewichtstheile Wasserstoff.

Die Dampfdichte der Essigsäure wurde durch den Versuch bestimmt und gleich 30,07 gefunden, das Molecül der Essigsäure wiegt daher $30{,}07 \times 2 = 60{,}14$ eine Zahl, welche mit der, welche wir aus chemischen Betrachtungen abgeleitet haben, vollkommen übereinstimmt. Die Verbrennungsanalyse gab als einfachste Formel für Acetal C_3H_7O; dieselbe enthält eine ungerade Zahl von Wasserstoffatomen; die richtige Formel muss daher ein Vielfaches derselben mit einer geraden Zahl sein; nun wurde die Dampfdichte des Acetal zu 59,8 gefunden und folglich das Moleculargewicht $= 2 \times 59{,}8 = 119{,}6$. Die Formel $C_6H_{14}O_2$ giebt das Moleculargewicht 118, eine Zahl, welche hinlänglich genau mit der Versuchszahl übereinstimmt, da bei solchen Bestimmungen kleine Fehler nicht zu vermeiden sind, welche indessen innerhalb gewisser Grenzen liegen und den Werth dieser Methode nicht beeinträchtigen.

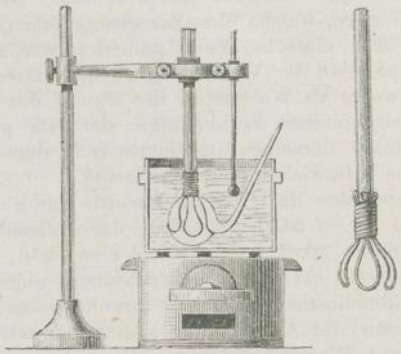
Bestimmung der Dampfdichte.

Um die Dampfdichte eines Körpers zu bestimmen, kann man nach zwei verschiedenen Methoden verfahren. Man er-

mittelt entweder das Gewicht eines bestimmten Volums des Dampfes, oder man findet das Volum welches ein gegebenes Gewicht des Dampfes einnimmt.

Für die erste Methode gebraucht man leichte Glasballons, deren Rauminhalt 200 bis 300 CC. beträgt und deren Hals zu einer feinen Spitze ausgezogen ist. Der mit trockner Luft gefüllte Ballon wird gewogen und die Temperatur während des Wägens beobachtet; dann füllt man in denselben eine kleine Menge (5 bis 10 Gramme) der Substanz, deren Dampfdichte ermittelt werden soll, taucht ihn in ein Oel- oder Paraffinbad, Fig. 58, und erhitzt dasselbe, bis die Temperatur auf wenig-

Fig. 58.



stens 30° über den Siedepunkt der Substanz gestiegen ist. Der Dampf der kochenden Flüssigkeit treibt die Luft vollständig aus, und sobald kein Dampf mehr ausströmt, schmilzt man die Spitze mit der Löthrohrflamme zu, nimmt den Ballon heraus, reinigt ihn und wägt ihn nach dem Erkalten. Die Temperatur des Bades beim Zuschmelzen muss ebenfalls genau abgelesen werden. Um den Rauminhalt des Ballons zu finden bringt man die Spitze desselben unter Quecksilber und bricht sie ab; das Quecksilber steigt in das luftleere Gefäss und füllt es vollständig an. Darauf leert man es in ein graduirtes Gefäss und bestimmt sein Volum. Aus den Versuchszahlen wird die Dampfdichte auf folgende Weise berechnet. Die angewandte Substanz sei z. B. der Kohlenwasserstoff C_6H_{14}.

Gewicht des Ballons mit Luft bei	15,5°	=	23,449 Gramme
„ „ „ „ Dampf „	110°	=	23,720 „
Rauminhalt des Ballons		=	178 CC.

1 CC. Luft von 0^0 wiegt 0,001293 Gramme; 178 CC. von 110^0 wiegen daher $\frac{0{,}001293 \times 178 \times 273}{288{,}5} = 0{,}218$ Gramme.

Folglich ist das Gewicht des luftleeren Ballons:

$$23{,}449 - 0{,}218 = 23{,}231$$

und das des Dampfes

$$23{,}720 - 23{,}231 = 0{,}489 \text{ Gramme.}$$

1 CC. Wasserstoff von 0^0 wiegt 0,00008936 Gramme und 178 CC. von 110^0 wiegen $\frac{0{,}00008936 \times 273 \times 110}{383} = 0{,}01134$ Grm.

Hieraus ergiebt sich die Dampfdichte $\frac{0{,}489}{0{,}01134} = 43{,}12$, und das Moleculargewicht der Substanz ist daher $43{,}12 \times 2 = 86{,}24$, während es sich aus der Formel C_6H_{14} zu 86 berechnet.

Bei genaueren Bestimmungen ist es nöthig, den Barometerstand zu beobachten; da derselbe während der Dauer des Versuchs sich gewöhnlich nicht oder nur unbedeutend verändert, so hat man bei gewöhnlichen Dampfdichtebestimmungen hierauf keine Rücksicht zu nehmen, da die Resultate genau genug werden, um das Moleculargewicht zu finden.

Die zweite Methode kann hier nur kurz berührt werden. Eine kleine genau gewogene Menge der Substanz wird in eine mit Quecksilber gefüllte hohe und enge Glasglocke, welche genau graduirt ist, gebracht, durch Erhitzen in Dampf verwandelt und das Volum desselben abgelesen. Die Berechnung wird dann dieselbe wie bei eudiometrischen Analysen.

Siedepunkt und fractionirte Destillation.

Eine jede chemische Verbindung, welche ohne Zersetzung flüchtig ist, siedet unter demselben Druck immer genau bei derselben Temperatur; die Siedepunkte organischer Flüssigkeiten stehen in vielen Fällen im gewissen Zusammenhange mit der Zusammensetzung, namentlich bei Verbindungen von analoger Constitution. So zeigen z. B. die folgenden Kohlenwasserstoffe für einen Mehrgehalt von CH_2 eine Steigerung des Siedepunktes um 28 bis 29^0.

		Siedepunkt.	Differenz.
C_6H_6	Benzol	82^0	
			29^0
C_7H_8	Toluol	111^0	
			28^0
C_8H_{10}	Xylol	139^0	
			29^0
C_9H_{12}	Cumol	168^0	

In der folgenden Reihe beträgt die Differenz 31°.

	Siedepunkt.	Differenz.
C_5H_{12}	30°	
		31°
C_6H_{14}	61°	
		31°
C_7H_{16}	92°	
		31°
C_8H_{18}	123°	

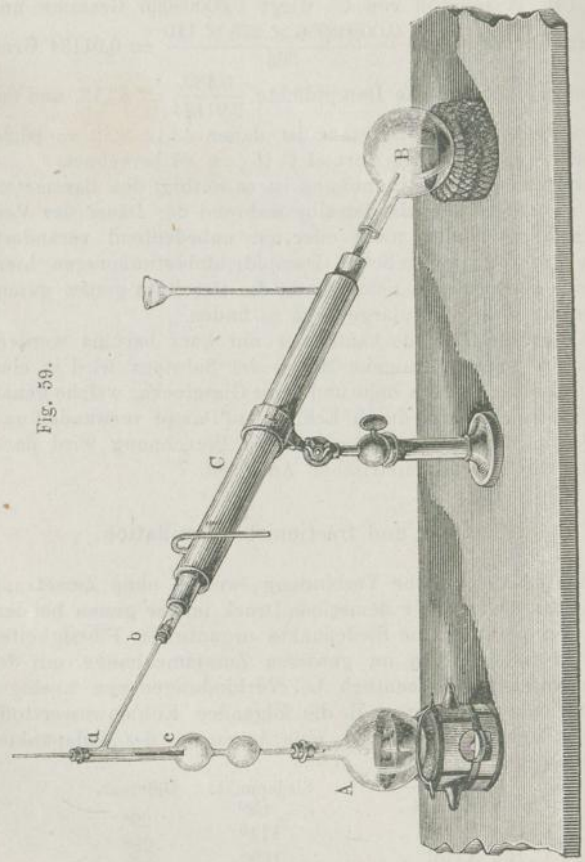


Fig. 59.

Diff. Alkoh. in 98,7°
Dampfalkoh. = 133°.
1 : 1,12

Fractionirte Fällung.

Hat man ein Gemisch solcher Verbindungen, ein Fall, welcher sehr häufig vorkommt, so kann man die einzelnen Verbindungen daraus durch fractionirte Destillation abscheiden. Man destillirt das Gemenge aus einer Kochflasche, die mit einer Kugelröhre versehen ist, in welcher sich das Thermometer befindet; eine seitliche Ausflussröhre gestattet dem Dampf zu entweichen; derselbe wird durch Abkühlen verdichtet, Fig. 59. Während der Destillation steigt der Siedepunkt fortwährend; man fängt das, was innerhalb gewisser Temperaturgrenzen, z. B. von 5 zu 5° übergeht, für sich gesondert auf, unterwirft die Destillate einer neuen fractionirten Destillation und sammelt das, was innerhalb einer bestimmten Temperatur destillirt, wieder für sich auf und fährt damit so lange fort, bis man reine Substanzen mit constantem Siedepunkte erhalten hat.

Verbindungen einwerthiger Radicale.

1. Primäre Alkohole. Die hierher gehörigen Verbindungen leiten sich von den gesättigten Kohlenwasserstoffen, C_nH_{2n+2}, dadurch ab, dass 1 Atom Wasserstoff in einer der Gruppen CH_3 durch andere einwerthige Elemente oder Atomgruppen vertreten wird; die zu dieser Gruppe gehörigen Körper lassen sich daher mit den Verbindungen einwerthiger Elemente, wie Wasserstoff oder Kalium, vergleichen. So betrachtet man den Weingeist oder Aethylalkohol, C_2H_6O, als Wasser, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch das Radical Aethyl, C_2H_5, ersetzt ist, gerade wie Kaliumhydroxid oder Aetzkali aufgefasst wird, als Wasser, in welchem 1 Atom Kalium Wasserstoff vertritt:

$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$ Kaliumhydroxid $\qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ Aethylhydroxid oder Aethylalkohol.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf Aetzkali entstehen Kaliumchlorid und Wasser, und auf dieselbe Weise werden, durch Einwirkung von Salzsäure auf Alkohol, Aethylchlorid, C_2H_5Cl, und Wasser gebildet:

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\};\quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Diese Uebereinstimmung zeigt sich weiter darin, dass wir

im Alkohol den Wasserstoff des Hydroxyl ebenso durch Aethyl ersetzen können und den Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, erhalten, wie aus dem Kaliumhydroxid durch Wasserstoffersetzung Kaliumoxid, $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O$, gebildet wird. Ebenso haben wir Aethylverbindungen, welche den Kaliumsalzen entsprechen:

KNO_3	Kaliumnitrat	$C_2H_5NO_3$	Aethylnitrat
$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}SO_4$	Kaliumhydrosulfat	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4$	Aethylhydrosulfat
$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}SO_4$	Kaliumsulfat	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_4$	Aethylsulfat.

Genau dasselbe Verhalten zeigen alle einwerthigen Alkoholradicale; jedes derselben bildet dadurch, dass es einen oder mehrere Atome Wasserstoff im Ammoniak ersetzt, eine Reihe zusammengesetzter Ammoniake oder Amine:

$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$ Ammoniak $\qquad N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right.$ Aethylamin

$N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right.$ Diäthylamin $\qquad N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$ Triäthylamin.

Wie im Ammoniak, so können auch in den analogen Verbindungen Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff solche Vertretungen stattfinden, z. B.:

$P\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$ Triäthylphosphin $\qquad As\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$ Trimethylarsin.

Auch mit Metallen gehen die Alkoholradicale Verbindungen ein; dieselben entsprechen den Metallchloriden, in welchen das Chlor durch das kohlenstoffhaltige Radical vertreten ist:

$Zn\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ Zinkchlorid $\qquad Zn\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$ Zinkäthyl

$Sn\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ Zinnchlorid $\qquad Sn\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$ Zinnäthyl.

Man hat diesen einwerthigen Radicalen den Namen Alkoholradicale gegeben, weil die Alkohole den Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten ihrer Verbindungen bilden; in der folgenden Tabelle sind die bis jetzt bekannten primären Alkohole sowie deren Formeln, Siedepunkte und Schmelzpunkte zusammengestellt:

Primäre Alkohole der Reihe $C_nH_{2n+2}O$.

Namen.	Formel.	Siedepunkt.
Methylalkohol	CH_4O	66°
Aethylalkohol	C_2H_6O	78,4
Propylalkohol	C_3H_8O	96
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	109
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	132
Hexylalkohol	$C_6H_{14}O$	150
Heptylalkohol	$C_7H_{16}O$	164
Decatylalkohol	$C_{10}H_{22}O$	212
		Schmelzpunkt.
Cetylalkohol	$C_{16}H_{34}O$	20°
Cerylalkohol	$C_{27}H_{56}O$	79
Myricylalkohol	$C_{30}H_{62}O$	85.

Die 8 ersten Glieder der Reihe sind aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen erhalten worden; die vom Aethylalkohol bis zum Heptylalkohol bilden sich ausserdem bei der geistigen Gährung des Zuckers; die drei letzten Glieder sind feste Körper, welche in verschiedenen Fetten und Wachsarten enthalten sind.

2. Fette Säuren. In nächster Beziehung zu den Alkoholen steht eine Reihe von einbasischen Säuren, welche man, da viele Glieder derselben in Thier- und Pflanzenfetten fertig gebildet enthalten sind, mit dem Namen fette Säuren bezeichnet. Unter dem Einflusse oxidirender Körper verliert jeder primäre Alkohol zunächst 2 Atome Wasserstoff und geht in eine Verbindung über, welche man Aldehyd nennt, z. B.:

$$C_2H_6O + O = C_2H_4O + H_2O.$$

Aus Aethylalkohol entsteht Acetaldehyd. Die Aldehyde sind ungesättigte Verbindungen; durch Wiederaufnahme von 2 Atomen Wasserstoff werden sie in den ursprünglichen Alkohol zurückverwandelt; noch leichter als mit Wasserstoff verbinden sie sich mit einem Atom Sauerstoff, wodurch die dem Alkohol entsprechende fette Säure entsteht, z. B.:

Aethylalkohol . . $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ Essigsäure . . . $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$

Amylalkohol . . $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O$ Baldriansäure . . $\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\H\end{matrix}\right\}O$.

Die fetten Säuren leiten sich also von den Alkoholen dadurch ab, dass in den letzteren 2 Atome Wasserstoff durch

1 Atom Sauerstoff ersetzt sind, und jedes bildet den Ausgangspunkt für eine grosse Gruppe von Verbindungen, die dasselbe sauerstoffhaltige Radical enthalten, welches sich von dem Alkoholradical mit der gleichen Zahl von Kohlenstoffatomen dadurch unterscheidet, dass es 1 Atom Sauerstoff an der Stelle von 2 Atomen Wasserstoff enthält; so sind Essigsäure und ihre Abkömmlinge Verbindungen des Radicals Acetyl, C_2H_3O. Wird das Hydroxyl einer Säure durch Chlor ersetzt, so entsteht ein Säurechlorid, z. B. Acetylchlorid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}$. Der Wasserstoff des Hydroxyls kann nicht bloss durch Metalle vertreten werden, sondern auch durch Alkoholradicale, wodurch man die Aether der fetten Säuren erhält, wie Essigsäure-Aethyläther oder Aethylacetat, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$; ferner durch die Säureradicale selbst, z. B. Acetylacetat oder Essigsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O$.

Auch der Sauerstoff des Hydroxyls kann durch Schwefel ersetzt werden; aus Essigsäure entsteht auf diese Weise die Thiacetsäure, von der sich ebenfalls wieder eine grosse Anzahl von schwefelhaltigen Verbindungen ableiten:

Thiacetsäure . $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S$ Kaliumthiacetat . . $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}S$

Aethylthiacetat $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$ Thiacetsäureanhydrid $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}S$.

Die einwerthigen Säureradicale bilden ferner, indem sie an der Stelle von Wasserstoff Ammoniak einnehmen, eine Reihe zusammengesetzter Ammoniake, welche man Amide nennt:

Acetamid $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Diacetamid $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}N$ Aethyldiacetamid $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$.

Bei mehreren Reactionen zerfallen die Säuren dieser Reihe auf die Art, dass 1 Atom Kohlenstoff austritt; leitet man z. B. durch eine concentrirte Lösung des Kaliumsalzes der Essigsäure einen galvanischen Strom, so zerfällt dieselbe in Wasserstoff, Kohlendioxid und Methyl, welches letztere sich im Augenblicke des Freiwerdens mit einem zweiten Methyl zu Aethylwasserstoff verbindet:

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O = CO_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}.$$

Auf dieselbe Weise erhält man aus Valeriansäure das Dibutyl oder den Octylwasserstoff:

$$2\,\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\H\end{matrix}\right\}O = CO_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4H_9\\C_4H_9\end{matrix}\right\}.$$

Erhitzt man ein essigsaures Salz mit einem Alkali, so entstehen ein Carbonat und Methylwasserstoff:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}CO_3.$$

Umgekehrt kann jede fette Säure aus einer Verbindung eines Alkoholradicals gebildet werden, welches 1 Atom Kohlenstoff weniger enthält.

Natriummethyl und Kohlendioxid verbinden sich direct zu Natriumacetat:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix}\right\} + CO_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O.$$

Methylwasserstoff giebt mit Chlorkohlenoxid zusammengebracht Acetylchlorid und Salzsäure:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\} + COCl_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Das Chloracetyl zerlegt sich mit Wasser in Essigsäure und Salzsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Ersetzt man im Methyljodid Jod durch Cyan, so erhält man Acetonitril, welches mit Kalilauge erhitzt Ammoniak und Kaliumacetat giebt:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O + NH_3.$$

Will man diese Zersetzungen und Bildungsweisen der Essigsäure durch eine Formel wiedergeben, so muss dieselbe ausdrücken, dass das Säuremolecül das Radical Methyl enthält. Die oben für die Essigsäure gebrauchte Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$ drückt nur aus, dass in vielen Reactionen das Radical Acetyl die Rolle eines einwerthigen Radicals spielt und dass man die Essigsäure als Wasser betrachten kann, in welchem Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist; um aber weiteren Reactionen dieser Säure Rechnung zu tragen, muss obige Formel weiter zerlegt werden in $\left.\begin{matrix}CH_3\cdot CO\\H\end{matrix}\right\}O$, und die allgemeine Formel für die fetten Säuren wird dann $\left.\begin{matrix}C_nH_{n+1}CO\\H\end{matrix}\right\}O$, d. h. man kann dieselben betrachten als Verbindungen der Alkoholradicale mit der einwer-

thigen Gruppe $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$, in welcher von den vier Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs zwei mit Sauerstoff und eine mit Hydroxyl gesättigt sind, eine also noch frei ist. Man hat dieser Gruppe den Namen Carboxyl gegeben; dieselbe ist in allen organischen Säuren enthalten. Das Carboxyl entsteht durch Oxidation von Methyl, CH_3, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

$$\text{Aethylwasserstoff } \left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. \qquad \text{Aethylalkohol } \left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2OH\end{matrix}\right.$$

$$\text{Essigsäure } \left\{\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}\right.;$$

es bildet sich ferner aus der Gruppe CN, dem Cyan, wie wir oben gesehen haben. Umgekehrt lässt sich das Carboxyl wieder leicht in Cyan überführen, indem man dem Ammoniumsalz einer fetten Säure 2 Molecüle Wasser entzieht; wenn man z. B. Ammoniumacetat mit Phosphorpentoxid erhitzt, so erhält man Acetonitril (Methylcyanid):

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\COONH_4\end{matrix}\right. - 2H_2O = \left\{\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right..$$

Der Wasserstoff der in den Säuren enthaltenen Alkoholradicale kann durch einwerthige Elemente oder Radicale vertreten werden; so bilden sich, wenn Chlor auf Essigsäure einwirkt, drei chlorhaltige Säuren:

$$\text{Monochloressigsäure } \left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\CO_2H\end{matrix}\right. \qquad \text{Dichloressigsäure } \left\{\begin{matrix}CHCl_2\\CO_2H\end{matrix}\right.$$

$$\text{Trichloressigsäure } \left\{\begin{matrix}CCl_3\\CO_2H\end{matrix}\right..$$

Behandelt man den Aether einer fetten Säure mit Natrium, so entweicht Wasserstoff, und Natrium tritt an dessen Stelle; aus Aethylacetat erhält man so die Verbindung $\left.\begin{matrix}CH_2Na\\CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. Wirkt man darauf mit dem Jodid eines Alkoholradicales ein, so entsteht Natriumjodid und das Radical ersetzt das Metall. Aethyljodid z. B. giebt mit obiger Verbindung den Aethyläther der Aethylessigsäure, $\left.\begin{matrix}CH_2C_2H_5\\CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_3H_7\\CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$.

Die Aethylessigsäure ist aber identisch mit der Buttersäure, welche in der Butter enthalten ist.

Wie man sieht, lassen sich durch diese Reaction aus der Essigsäure alle höheren Glieder der Reihe synthetisch darstellen;

man braucht nur ein Atom Wasserstoff des Methyls durch die verschiedenen Alkoholradicale zu ersetzen.

Bei weiterer Einwirkung von Natrium auf Aethylacetat erhält man die Verbindungen $\left.\begin{matrix}CHNa_2\\CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ und $\left.\begin{matrix}CNa_3\\CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, in welcher sich ebenfalls das Natrium durch Alkoholradicale ersetzen lässt; so entstehen durch Einwirkung von Jodmethyl die Säureäther der Dimethylessigsäure oder Isobuttersäure und der Trimethyl- oder tertiären Valeriansäure.

Die genauer untersuchten fetten Säuren sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Einbasische Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$.

		Siedepunkt.	Schmelzpunkt.
Ameisensäure . . .	CH_2O_2	100°	+ 1°
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	118	+ 17
Propionsäure . . .	$C_3H_6O_2$	140	unter — 20
Buttersäure . . .	$C_4H_8O_2$	162	—
Valeriansäure . .	$C_5H_{10}O_2$	174	—
Capronsäure . . .	$C_6H_{12}O_2$	199	+ 5
Oenanthylsäure . .	$C_7H_{14}O_2$	219	—
Caprylsäure . . .	$C_8H_{16}O_2$	236	+ 14
Pelargonsäure . .	$C_9H_{18}O_2$	260	+ 18
Caprinsäure . . .	$C_{10}H_{20}O_2$		27,2
Laurinsäure . . .	$C_{12}H_{24}O_2$		43,6
Myristinsäure . . .	$C_{14}H_{28}O_2$		53,8
Palmitinsäure . .	$C_{16}H_{32}O_2$		62
Magarinsäure . . .	$C_{17}H_{34}O_2$		
Stearinsäure . . .	$C_{18}H_{36}O_2$		69,2
Arachinsäure . . .	$C_{20}H_{40}O_2$		75
Behensäure	$C_{22}H_{44}O_2$		76
Hyänasäure . . .	$C_{25}H_{50}O_2$		77
Cerotinsäure . . .	$C_{27}H_{54}O_2$		78
Melissinsäure . . .	$C_{30}H_{60}O_2$		80

3. Secundäre Alkohole. In den secundären Alkoholen ist die Gruppe HO mit einem Kohlenstoffatome verbunden, welches mit zwei anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung steht; es folgt hieraus, dass das Anfangsglied dieser Reihe 3 Atome Kohlenstoff enthalten muss; es ist dies der secundäre Propylalkohol oder das Dimethylcarbinol:

$$\begin{cases} CH_3 \\ CHOH \\ CH_3 \end{cases} = C \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ H \\ OH \end{cases}$$

Wie bei den primären Alkoholen, so lässt sich auch bei den secundären die Hydroxylgruppe sich leicht durch die Elemente der Chlorgruppe ersetzen und man erhält auf diese Weise secundäre Chloride, Jodide u. s. w.; ebenso lässt sich der Wasserstoff dieser Gruppe durch andere Radicale vertreten; dieselben bilden ebenfalls zusammengesetzte Ammoniake u. s. w. So grosse Aehnlichkeit auch diese 2 Reihen der Alkohole zeigen, so scharf unterscheiden sie sich wieder durch ihr Verhalten gegen Oxidationsmittel. Wie die primären, so geben auch die secundären beim Oxidiren zuerst 2 Atome Wasserstoff ab; hierbei entsteht aber kein Aldehyd, sondern eine Verbindung, welche man Aceton oder Keton nennt:

Dimethylcarbinol Dimethylketon

$$\begin{cases} CH_3 \\ CHOH \\ CH_3 \end{cases} - H_2 = \begin{cases} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{cases}$$

Durch Wasserstoffaufnahme gehen die Ketone wieder in secundäre Alkohole über; bei weiterer Oxidation zerfallen sie in Säuren von niederm Kohlenstoffgehalt. Jedes Keton enthält 2 Alkokolradicale, welche durch die Gruppe CO vereinigt sind. Ketone entstehen auf verschiedene Weise.

Wirkt man mit Zinkmethyl auf Acetylchlorid, so erhält man das Dimethylketon; Zinkäthyl und Acetylchlorid geben Methyläthylketon:

$$2 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ COCl \end{matrix} + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} Zn = 2 \begin{cases} C_2H_5 \\ CO \\ CH_3 \end{cases} + ZnCl_2$$

Ketone entstehen ferner, wenn man Salze der fetten Säuren der trocknen Destillation unterwirft oder die Dämpfe der Säure durch rothglühende Röhren leitet:

$$2 \begin{cases} CH_3 \\ COOH \end{cases} = \begin{cases} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{cases} + CO_2 + H_2O$$

Ausser durch Wasserstoffaddition zu den Ketonen bilden sich die secundären Alkohole durch Reduction mehrwerthiger Alkohole, sowie durch Einwirkung von Wasserstoffsäuren auf die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, wobei secundäre Chloride u. s. w. gebildet werden. Die bis jetzt näher untersuchten secundären Alkohole sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

		Siedepunkt.
Dimethylcarbinol	$C_3H_8O = C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\H\\OH\end{cases}$ . . .	84°
Methyläthylcarbinol . .	$C_4H_{10}O = C\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\\H\\OH\end{cases}$ . .	97°
Methylpropylcarbinol . . .	$C_5H_{12}O = C\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\\H\\OH\end{cases}$ . .	108°
Methylbutylcarbinol . . .	$C_6H_{14}O = C\begin{cases}CH_3\\C_4H_7\\H\\OH\end{cases}$ . .	136°
Methylhexylcarbinol . . .	$C_8H_{18}O = C\begin{cases}CH_3\\C_6H_{13}\\H\\OH\end{cases}$ . .	181°

Wie man sieht, enthalten alle bis jetzt bekannten secundären Alkohole die Gruppe CH_3; bei der Oxidation bleibt das Methyl mit einem Kohlenstoffatom verbunden und tritt als Essigsäure aus, während das andere Alkoholradical eine Säure bildet, welche dieselbe Menge von Kohlenstoffatomen enthält, wie dieses Radical. So erhält man aus Methylhexylcarbinol Essigsäure und Capronsäure.

4. Tertiäre Alkohole. In diesen Verbindungen ist die Hydroxylgruppe mit einem Kohlenstoffatome verbunden, welcher mit 3 anderen vereinigt ist; dieselben bilden ebenfalls Chloride u. s. w., ihre Abkömmlinge sind aber noch wenig untersucht. Bei der Oxidation gehen dieselben unmittelbar in Säuren von niederem Kohlenstoffgehalt, Essigsäure oder Propionsäure über. Man erhält diese Alkohole, wenn man auf das Chlorid einer fetten Säure einen Ueberschuss der Zinkverbindung eines Alkoholradicals einwirken lässt und die erhaltene dickflüssige Masse mit Wasser behandelt.

Das Anfangsglied der Reihe ist der tertiäre Butylalkohol oder das Trimethylcarbinol, den man durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Acetylchlorid erhält:

$$2\begin{cases}CH_3\\COCl\end{cases} + 2\,Zn\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} + H_2O = 2\,C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\\OH\end{cases} + ZnO + ZnCl_2.$$

Folgende tertiäre Alkohole sind bis jetzt dargestellt worden:

			Siedepunkt
Trimethylcarbinol	$C_4H_{10}O$	$= C\left\{\begin{matrix}(CH_3)_3\\OH\end{matrix}\right.$	82°
Dimethyläthylcarbinol	$C_5H_{12}O$	$= C\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\\OH\end{matrix}\right.$	100°
Dimethylpropylcarbinol	$C_6H_{14}O$	$= C\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_3H_7\\OH\end{matrix}\right.$	120°
Methyldiäthylcarbinol	$C_6H_{14}O$	$= C\left\{\begin{matrix}CH_3\\(C_2H_5)_2\\OH\end{matrix}\right.$	115°
Triäthylcarbinol	$C_7H_{16}O$	$= C\left\{\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\OH\end{matrix}\right.$	—
Diäthylpropylcarbinol	$C_8H_{18}O$	$= C\left\{\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\C_3H_7\\OH\end{matrix}\right.$	—

Methylverbindungen.

Methylalkohol, $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O$, bildet sich bei der trocknen Destillation des Holzes und wird deshalb auch Holzgeist genannt; in Verbindung mit Salicylsäure ist er im ätherischen Oele von *Gaultheria procumbens*, dem sogenannten Wintergrünöl, enthalten. Künstlich kann man den Methylalkohol aus dem Sumpfgas darstellen, und da dieser Kohlenwasserstoff sich aus seinen Elementen aufbauen lässt, ist es möglich, den Holzgeist synthetisch darzustellen. Um reinen Methylalkohol zu erhalten, verwendet man die wässerigen Destillationsproducte des Holzes, welche ungefähr 1 Proc. enthalten. Man destillirt dieselben mehrmals über Kalk, um Essigsäure und andere Beimischungen zu entfernen, und stellt aus dem noch verschiedene andere Körper enthaltenden rohen Holzgeist das reine krystallisirte Methyloxalat, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C_2O_4$, dar, welches mit Wasser destillirt in Oxalsäure und Methylalkohol zerfällt:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C_2O_4 + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}C_2O_4 + 2\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Aus dem Destillate entfernt man das Wasser durch Rectification über gebrannten Kalk und erhält den reinen Methyl-

1) $\left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ OH \end{matrix}\right\} C_6 H_4 + KHO = \left.\begin{matrix} C_2 K \\ OH \end{matrix}\right\} C_6 H_4 + CH_4 O$

2) Alt Trimethylamin: $N \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$

4) Durch Aufsieden von $C_7 H_5 (CH_3)_2 O_2$ mit wenigem Kalihydrat bis zur Lösung bei 50–60°C. Das Benzylalkohol wird durch Wasserstoffsäure beseitigt.

$$C_7 H_5 (CH_3)_2 O_2 + KHO = CH_4 O + C_7 H_6 O_2$$

III. Affekte gegen die allgemeinen sprachlichen Phänomene

1) durch Eindrücke der R. u. Na wird ein Z aufgeh.

2) durch Räume werden einige andere Affekte gebildet

3) durch Begriffsmerkmale werden sie unter Umschreibung zu Räumen erzeugt durch Sprachfreien O bei Gegenwart größerer Dinge. auf durch Einwirkung Affekte Räume entstehen die sogenannten Affekträume.

alkohol als eine farblose Flüssigkeit, welche bei 66° siedet, bei 0° das specifische Gewicht 0,8142 hat und mit nichtleuchtender Flamme brennt. Der Methylalkohol riecht dem Weingeist ähnlich; wie dieser mischt er sich in allen Verhältnissen mit Wasser, löst Harze und flüchtige Oele auf und kann statt dessen als Heizmaterial und Lösungsmittel verwendet werden. Die Alkalimetalle lösen sich darin unter Entwickelung von Wasserstoff auf Natriummethylat, $\left.\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix}\right\}O$; wobei ein Methylat entsteht, wie durch oxidirende Körper wird er in Ameisensäure verwandelt; mit Chlorkalk destillirt liefert er Chloroform. Von besonderem Interesse ist die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Methylalkohol. Beide Flüssigkeiten vermischen sich unter starkem Erwärmen und als erstes Product entsteht Methylhydrosulfat oder Methylschwefelsäure, $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}SO_4$, und Wasser; erwärmt man diese Verbindung mit einem zweiten Molecüle Methylalkohol, so findet ein weiterer Austausch von Wasserstoff und Methyl statt; dieser Austausch kann in zwei verschiedenen Richtungen vor sich gehen; ist ein Ueberschuss von Schwefelsäure in dem Gemische vorhanden, so entsteht Dimethylsulfat oder Schwefelsäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}SO_4$:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}SO_4 + \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}SO_4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

im anderen Falle bildet sich Methyläther, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O$:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}SO_4 + \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4.$$

Die Methylschwefelsäure bildet weisse, sehr zerfliessliche Krystalle; sie ist eine einbasische Säure und bildet eine Reihe krystallisirter Salze. Methyläther ist ein farbloses Gas, welches angenehm ätherisch riecht und sich bei — 21° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet.

Methylwasserstoff oder Sumpfgas, $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}$, bildet sich, wie schon früher erwähnt, wenn organische Substanzen sich bei Luftabschluss langsam zersetzen, und findet sich daher in Steinkohlengruben (Grubengas) und in dem Gase, das sich aus dem Boden stehender Gewässer entwickelt. Man stellt dasselbe dar durch Erhitzen von Natriumacetat mit Aetznatron, wobei sich Methylwasserstoff und Natriumcarbonat bilden:

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO_2Na\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} CO_3.$$

Methylwasserstoff tritt fast immer bei der trocknen Destillation organischer Körper auf und bildet einen Hauptbestandtheil des Leuchtgases; aus seinen Elementen erhält man es, wenn man ein Gemisch von Schwefelwasserstoff- und Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Kupfer leitet. Methylwasserstoff ist ein farbloses und geruchloses Gas, welches mit schwach leuchtender Flamme brennt und mit Luft ein heftig explodirendes Gemenge bildet; er widersteht der Einwirkung oxidirender Körper und wird selbst von concentrirter Salpetersäure nicht angegriffen; Chlor wirkt im zerstreuten Tageslicht darauf ein: so entstehen Substitutionsproducte, von welchen Methylchlorid, CH_3Cl, Chloroform, $CHCl_3$, und Kohlentetrachlorid CCl_4 die wichtigsten sind; im Sonnenlichte findet die Einwirkung des Chlors unter Explosion und Abscheidung von Kohle statt.

Methylchlorid, CH_3Cl, ist das Hauptproduct der Einwirkung gleicher Raumtheile von Sumpfgas und Chlor. Gewöhnlich stellt man diese Verbindung dar durch Erhitzen eines Gemisches von Holzgeist, Schwefelsäure und Kochsalz. Methylchlorid ist ein farbloses, angenehm riechendes Gas, welches sich bei -20^0 zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. Angezündet brennt es mit schön grüner Flamme. Erhitzt man es in verschlossenen Gefässen mit Kalilauge längere Zeit auf 100°, so entsteht Methylalkohol:

$$CH_3Cl + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Methylbromid und Methyljodid sind farblose Flüssigkeiten, die man durch Einwirkung von Brom oder Jod und Phosphor auf Holzgeist erhält. Wird Jodmethyl mit Wasser und Zink in verschlossenen Gefässen stark erhitzt, so entsteht Methylwasserstoff:

$$2CH_3J + Zn + H_2O = 2\left\{\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right. + ZnJ_2.$$

Chloroform, $CHCl_3$, ist eines der Producte der Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas; zu einer Darstellung im Grossen destillirt man Methyl- oder Aethylalkohol mit einer Lösung von Chlorkalk. Es ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, welche bei 0^0 das specifische Gewicht 1,525 hat und bei 62^0 siedet. Sein Dampf eingeathmet erzeugt eine vorübergehende Gefühllo-

sigkeit gegen äussere Schmerzen, und es wird deshalb häufig bei chirurgischen Operationen gebraucht.

Kohlentetrachlorid, CCl_4, das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas, ist eine schwere farblose Flüssigkeit, die bei 77° siedet. Mit Wasser und Natriumamalgam in Berührung gebracht wird dieser Verbindung das Chlor durch den freiwerdenden Wasserstoff entzogen und zwar ein Atom nach dem anderen und als Endproduct dieser umgekehrten Substitution wird Sumpfgas erhalten.

Methylcyanid $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right.$. Erhitzt man Methyljodid mit Silbercianid, so erhält man 2 isomere Verbindungen von dieser Zusammensetzung, welche beide farblose Flüssigkeiten sind. Die Eine, welche bei 55° siedet, zeichnet sich durch einen starken äusserst unangenehmen Geruch aus. Dieses Methylcyanid wird durch Säuren leicht zersetzt unter Bildung von Ameisensäure und Methylamin:

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\NC\end{matrix}\right. + 2H_2O = N\left\{\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right. + CH_2O_2$$

Aus dieser Zersetzungsweise geht hervor, dass in dieser Verbindung das Cyan durch das Stickstoffatom mit dem Methyl verbunden ist.

Die zweite Verbindung, das Acetonitril entsteht in vorwiegender Menge durch Destillation eines Gemisches von Kaliumcyanid und Kaliummethylsulfat:

$$\left\{\begin{matrix}K\\CN\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}CH_3\\K\end{matrix}\right\}SO_4 = \left\{\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}SO_4$$

Es besitzt einen stark ätherischen Geruch, siedet bei 77°, und wird durch Säuren nicht angegriffen. Mit Kalilauge erhitzt verwandelt es sich unter Ammoniakentwickelung in Essigsäure:

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right. + 2H_2O = \left\{\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}\right. + NH_3$$

Es vereinigt sich ferner mit Wasserstoff im *statu nascendi* zu Aethylamin:

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right. + H_4 = N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right.$$

In dieser Verbindung sind demnach die Kohlenstoffatome mit einander verbunden und dieselbe gehört der Aethylreihe an.

Formylverbindungen.

Methylaldehyd, CH_2O, ist ein farbloses Gas, welches einen stechenden, die Augen und Nasen stark reizenden Geruch besitzt. Diese Verbindung bildet sich, wenn die Dämpfe von Methylalkohol mit Luft gemischt über eine glühende Platinspirale geleitet werden. Durch Sauerstoffaufnahme geht dieser Aldehyd leicht in Ameisensäure über.

Die Ameisensäure, CH_2O_2, findet sich fertig gebildet in den Ameisen und in den Brennnesseln; sie bildet sich bei der Oxidation von Methylalkohol sowohl, als auch vieler anderer Substanzen, wie Zucker, Stärkmehl u. s. w. Synthetisch erhält man sie, wenn Kohlenoxid und Kalilauge längere Zeit auf 100° erhitzt werden:

$$CO + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}CHO\\K\end{matrix}\right\} O,$$

oder wenn Kohlendioxid und Wasserdampf mit Kalium zusammen kommen, wobei sich Kaliumhydrocarbonat und Kaliumformat bilden:

$$2\,CO_2 + H_2O + K_2 = \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} CO_3 + \left.\begin{matrix}COH\\K\end{matrix}\right\} O.$$

Um verdünnte Ameisensäure darzustellen, zerlegt man Oxalsäure durch Erhitzen mit Glycerin und Wasser. Die Oxalsäure zerfällt dabei in Kohlendioxid und Ameisensäure, welche mit Wasser gemischt überdestillirt:

$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CH_2O_2.$$

Aus der verdünnten Säure erhält man die reine, concentrirte Säure dadurch, dass man das Bleisalz darstellt, dasselbe gut trocknet und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die reine Ameisensäure ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche stechend riecht, stark sauer schmeckt und auf der Haut Blasen erzeugt. Sie siedet bei 100° und erstarrt bei + 1° zu einer weissen krystallinischen Masse. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt zerfällt sie in Wasser und Kohlenoxid; durch oxidirende Körper wird sie in Kohlendioxid und Wasser verwandelt; wird Silbernitrat oder Quecksilbernitrat mit einer Lösung eines ameisensauren Salzes erhitzt, so wird das Metall reducirt und fällt als graues Pulver nieder, wobei Kohlendioxid unter Aufbrausen entweicht. Die Salze der Ameisensäure werden Formate genannt;

sie sind alle in Wasser löslich und krystallisirbar. Wird Ammoniumformat rasch erhitzt, so zerfällt es in Blausäure und Wasser:

$$CO_2H,NH_4 = CNH + 2H_2O.$$

Umgekehrt verwandelt sich die Blausäure unter Aufnahme von Wasser leicht in Ameisensäure. Die Blausäure ist demnach das Nitril der Ameisensäure, d. h. sie steht zu derselben genau in derselben Beziehung wie das Acetonitril zur Essigsäure. Der Aldehyd der Ameisensäure, sowie das Chlorid sind noch nicht bekannt.

Aethylformat oder Ameisensäureäthyläther, $\left.\begin{matrix}CHO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, erhält man durch Destillation von Natriumformat mit Aethylalkohol und Schwefelsäure als eine bei 55° siedende, angenehm nach Pfirsichen riechende Flüssigkeit, welche in der Bereitung von künstlichem Rum verwendet wird.

Formamid, $\left.\begin{matrix}CHO\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, entsteht durch Erhitzen von Aethylformat mit trocknem Ammoniakgas:

$$\left.\begin{matrix}CHO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CHO\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 194° siedet und dabei theilweise in Kohlenoxid und Ammoniak zerfällt.

Aethylverbindungen.

Aethylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ (Weingeist). Der Aethylalkohol wird im Grossen dargestellt und findet vielfache Verwendung; er bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung aller Aethylverbindungen, welche sehr ausführlich und genau untersucht sind.

Der Aethylalkohol bildet sich bei der geistigen Gährung des Zuckers, welcher in Gegenwart von Hefe grösstentheils in Aethylalkohol und Kohlendioxid zerfällt. Nebenbei bilden sich noch andere Körper in kleiner Menge, welche später, wenn die Gährung näher beschrieben wird, erwähnt werden sollen. Weingeisthaltige Getränke bereitet man im Grossen durch Gährung von

zuckerhaltigen Flüssigkeiten, wie Traubenmost, Malzauszug u. s. w. Durch Destillation erhält man daraus wasserhaltigen Weingeist, welchen man zu wiederholten Malen rectificirt und dabei den Theil, welcher zuerst destillirt, für sich auffängt. Derselbe besteht aus stärkerem Weingeist, welcher bei einer niederern Temperatur siedet, als Wasser. Durch Destillation allein kann der Alkohol nicht vollständig vom Wasser getrennt werden. Der stärkste Weingeist, welcher auf diese Weise erhalten werden kann, enthält noch 10 Proc. Wasser. Um wasserfreien oder absoluten Alkohol darzustellen, setzt man eine Verbindung zu, welche grosse Neigung hat, sich mit Wasser zu verbinden. Am geeignetsten hierzu ist frisch gebrannter Kalk, den man in kleine Stücke zerschlagen in einem Destillationsgefässe mit starkem Weingeiste übergiesst; nach längerem Stehen destillirt man den wasserfreien Alkohol ab.

Der Aethylalkohol kann künstlich aus seinen Elementen dargestellt werden. Durch directe Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff entsteht Acetylen, C_2H_2 (s. Seite 73), welches sich mit mehr Wasserstoff zu Aethylen vereinigt. Aethylengas wird von concentrirter Schwefelsäure absorbirt, wodurch sich Aethylschwefelsäure bildet:

$$C_2H_4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} SO_4 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} SO_4.$$

Mit Wasser gekocht, zerfällt dieselbe in Alkohol und Schwefelsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} SO_4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} SO_4.$$

Der reine Aethylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche angenehm geistig riecht, und brennend schmeckt. Sein specifisches Gewicht ist bei $0^0 = 0{,}8095$, bei $15{,}5^0 = 0{,}7939$, er siedet unter dem Normaldruck bei $78{,}4^0$. Durch die stärkste Kälte (-100^0) wird er nicht fest, sondern nur dickflüssig; er brennt mit bläulicher, nicht leuchtender Flamme, zieht Wasser mit grosser Begierde an und mischt sich damit in allen Verhältnissen, wobei sich Wärme entwickelt und eine Volumverminderung eintritt.

Der Alkohol löst Harze, Fette, flüchtige Oele und viele andere in Wasser unlösliche Körper; ebenso viele Salze und Gase sind darin löslich. Der Werth weingeisthaltiger Flüssigkeiten beruht auf ihrem Gehalte an Alkohol, und es ist daher von grosser Wichtigkeit, die Menge desselben rasch und genau bestimmen zu können. Enthält der verdünnte Weingeist keinen

Aldehyd wird durch CrO_3 u. wasserfreies $SbCl_5$ auf Aldehyd gegriff.

Zucker oder andere Körper aufgelöst, so ermittelt man die Stärke desselben dadurch, dass man sein specifisches Gewicht vermittelst des Aräometers bestimmt und dasselbe mit einer Tabelle vergleicht, welche den dem gefundenen specifischen Gewichte entsprechenden Gehalt an Alkohol angiebt. Da der Weingeist sich durch Wärme beträchtlich ausdehnt, so muss bei einer solchen Bestimmung die Temperatur genau beobachtet und eine Correctur angebracht werden, wenn die Temperatur verschieden von der ist, bei welcher das Instrument getheilt wurde.

Der Alkoholgehalt geistiger Getränke ist sehr verschieden. Die verschiedenen Arten von Branntwein enthalten 40 bis 50 Proc.; Weine 17 Proc. (Madeira und Portwein) bis zu 7 oder 8 Proc. (leichte deutsche und französische Weine); starke englische Biere enthalten 9 bis 8 Proc. und deutsche Biersorten gegen 4 Proc.

Wird Alkoholdampf durch eine rothglühende Röhre geleitet, so tritt Zersetzung ein und es entstehen verschiedene Producte, wie Wasserstoff-, Sumpfgas, Aethylen, Benzol, Naphthalin u. s. w. Durch oxidirende Körper wird der Alkohol zuerst in Aldehyd und dann in Essigsäure verwandelt, die Alkalimetalle lösen sich in Alkohol unter Entweichen von Wasserstoff und Bildung eines Aethylates, wie Kaliumäthylat, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O$. Mit vielen Säuren geht Alkohol namentlich beim Erwärmen doppelte Zersetzung ein, indem das Aethyl mit dem Wasserstoff der Säure seinen Platz wechselt.

Diäthyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. Diese Verbindung, welche gewöhnlich einfach Aether genannt wird, kann auf sehr verschiedene Art erhalten werden. Eine der einfachsten Reactionen ist die, dass man Aethyljodid auf Kaliumäthylat einwirken lässt, wobei das Aethyl des Jodäthyls mit dem Kalium seinen Platz wechselt:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Im Grossen gewinnt man den Aether durch Erhitzen eines Gemisches von Alkohol auf Schwefelsäure auf 140°, wobei zwei Reactionen stattfinden. Zuerst bildet sich Aethylschwefelsäure und Wasser:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4.$$

Die Aethylschwefelsäure wirkt bei 140° auf ein zweites Molecül Alkohol ein, wobei wieder Wasserstoff für Aethyl ausgetauscht wird und Aether und Wasser entstehen:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Das in den zwei Reactionen gebildete Wasser und der Aether destilliren ab, und Schwefelsäure bleibt zurück; lässt man daher fortwährend soviel Alkohol nachfliessen, als Aether und Wasser sich verflüchtigen, so bleibt die Reaction ohne Unterbrechung im Gange, und es lässt sich mit einer geringen Menge Schwefelsäure eine grosse Menge Alkohol in Aether verwandeln.

Der Aether ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche eigenthümlich durchdringend riecht und brennend schmeckt. Er siedet bei 34,5°, hat das specif. Gew. 0,736 bei 0° und brennt mit leuchtender Flamme; mit Wasser ist er nicht mischbar, löst sich aber etwas darin auf; dagegen mischt er sich in allen Verhältnissen mit Alkohol, und ein solches Gemisch ist als Arzneimittel unter dem Namen Hoffmannische Tropfen bekannt. Der Aetherdampf ist 37 mal schwerer als Wasserstoff und kann wie Kohlendioxid aus einem Gefässe in ein anderes gegossen werden; der Dampf ist sehr leicht entzündlich und bildet mit Luft ein heftig explodirendes Gemenge. Da der Aether wegen seines niederen Siedepunktes sich sehr leicht verflüchtigt, so muss man beim Handhaben grösserer Mengen die Vorsicht beobachten, brennende Körper fern zu halten. Oxidirende Körper greifen den Aether leicht an, und es entstehen dabei dieselben Producte wie aus dem Alkohol.

Gemischte Aether oder Aether, welche zwei verschiedene Radicale enthalten, entstehen, wenn man die Kalium- oder Natriumverbindung eines Alkohols mit dem Jodid eines anderen Radicals zusammenbringt; so erhält man aus Aethyljodid und Kaliummethylat den Methyläthyläther, $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH_3\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Dieselbe Verbindung wird gebildet, wenn Methylschwefelsäure mit Aethylalkohol erhitzt wird. Die bis jetzt näher untersuchten einfachen und gemischten Aether sind in nachstehender Tabelle aufgeführt:

		Siedepunkt.
Dimethyläther	$C_2H_6O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ . . .	— 21°
Methyläthyläther . .	$C_3H_8O = \left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ . . .	+ 12
Diäthyläther	$C_4H_{10}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ . . .	34,5
Methylamyläther . .	$C_6H_{14}O = \left.\begin{matrix}CH_3\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ . . .	92
Aethylbutyläther . .	$C_6H_{14}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_4H_9\end{matrix}\right\}O$ . . .	80
Aethylamyläther . . .	$C_7H_{16}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ . . .	112
Dibutyläther	$C_8H_{18}O = \left.\begin{matrix}C_4H_9\\C_4H_9\end{matrix}\right\}O$ . . .	104
Aethylhexyläther . .	$C_8H_{18}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_{13}\end{matrix}\right\}O$ . . .	132
Diamyläther	$C_{10}H_{22}O = \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ . . .	170

Aethylwasserstoff, C_2H_6. Dieser Kohlenwasserstoff bildet sich beim Erhitzen von Methyljodid und Zink auf 150°.

$$2\,CH_3J + Zn = C_2H_6 + ZnJ_2$$

Aus Aethyljodid erhält man denselben dadurch, dass man es mit Zink und Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren auf 150° erhitzt:

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} + 2\,Zn + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = 2\,C_2H_6 + ZnJ_2 + ZnO.$$

Der Aethylwasserstoff ist ein farbloses Gas, welches noch nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet worden ist; mit seinem Volum Chlor gemischt bildet sich im zerstreuten Tageslicht als Hauptproduct Aethylchlorid, C_2H_5Cl; ein Ueberschuss von Chlor giebt weitere Substitutionsproducte, von welchen das letzte Trichlorkohlenstoff, C_2Cl_6 ist.

Aethylchlorid, C_2H_5Cl, erhält man, wenn man Alkohol mit Salzsäuregas sättigt und erhitzt, oder wenn Alkohol in der Kälte auf die Chloride des Phosphors einwirkt, z. B.

$$5\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + PCl_5 = 5\,C_2H_5Cl + H_3PO_4 + H_2O.$$

Es ist ein farbloses Gas, welches sich in einer Kältemischung zu einer beweglichen Flüssigkeit verdichtet, die bei 12,5° siedet und mit schön grün gefärbter Flamme verbrennt.

Aethylbromid, C_2H_5Br, und Aethyljodid, C_2H_5J, stellt man dar, indem man Alkohol mit Phosphor und Brom oder Jod zusammenbringt. Das Aethyljodid ist eine farblose schwere Flüssigkeit, welche bei 72° siedet, und welche bei 0° das specifische Gewicht 1,946 hat. Dem Licht ausgesetzt färbt es sich durch Freiwerden von Jod braun. Es geht mit anderen Substanzen sehr leicht doppelte Zersetzung ein und findet deshalb häufige Anwendung, um andere Aethylverbindungen darzustellen.

Aethylcyanid $\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\NC\end{matrix}\right.$ wird neben dem isomeren Propionitril aus Aethylverbindungen auf analoge Art erhalten wie Methylcyanid aus Methylverbindungen; sie bildet sich ferner, wenn eine Lösung von Aethylamin in Alkohol mit Aetzkali und Chloroform zusammengebracht wird:

$$C_2H_7N + CHCl_3 = C_3H_5N + 3\,HCl.$$

Das Aethylcyanid siedet bei 79° und riecht durchdringend, äusserst widerlich; durch Säuren wird es in Aethylamin und Ameisensäure zerlegt.

Das isomere Propionitril stellt man durch Destillation eines Gemisches Kaliumäthylsulfat und Kaliumcyanid; es siedet bei 98°, liefert mit Kalilauge gekocht, Ammoniak und Propionsäure und verbindet sich mit Wasserstoff zu Propylamin. Aus Ammoniumpropionat erhält man diese Verbindung, indem man demselben durch Erhitzen mit Phosphorpentoxid die Elemente des Wassers entzieht:

$$NH_4C_3H_5O_2 - 2\,H_2O = C_3H_5N = \left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right.$$

Aethylnitrit, $C_2H_5NO_2$ (Salpeteräther), entsteht neben verschiedenen Oxydationsproducten, wenn man Alkohol mit Salpetersäure zusammenbringt oder wenn man Stickstofftrioxid in Alkohol leitet:

$$N_2O_3 + 2\,C_2H_6O = 2\,NO_2C_2H_5 + H_2O.$$

Aethylnitrit siedet bei 18° und riecht angenehm nach Aepfeln. Eine weingeistige Auflösung dieser Verbindung bildet den Salpeteräther der Apotheken.

Aethylnitrat, $C_2H_5NO_3$. Um diesen Körper aus Alkohol und Salpetersäure darzustellen, muss man beide Verbindungen im ganz reinen Zustande und unter starker Abkühlung mischen. Enthält die Salpetersäure salpetrige Säure, so entsteht nur

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)_3 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C\\N\end{matrix}\right\} + (KCl)_3 + (H_2O)_3.$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}NO_2\\H\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)_2 = \left.\begin{matrix}HO\\H\end{matrix}\right\}O + \left(\left.\begin{matrix}NO_2\\C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}O_2\right)_2$$

$$N_2O_3 + 2(C_2H_6O) = (C_2H_5NO_2)_2 + OH_2.$$

Das erste Product der Destillation bei Spirit. nitrico-aeth. enthält noch $C_2H_4O_2$ i. $C_2H_4O_2$. Im Rückstand entsprechend eine andere Glyoxal.

Aethylnitrit, setzt man aber einen Körper zu, der die salpetrige Säure zerstört, wie Harnstoff, so erhält man Aethylnitrat. Dasselbe ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 86° siedet.

Aethylhydrosulfid, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S$ (Mercaptan), auch Schwefelalkohol genannt, da man es als Alkohol betrachten kann, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, erhält man durch Erhitzen von Aethylchlorid mit Kaliumhydrosulfid als farblose Flüssigkeit, welche bei 36° siedet und wie alle flüchtigen organischen Schwefelverbindungen einen höchst unangenehmen zwiebelartigen Geruch besitzt. Das Mercaptan tauscht seinen Wasserstoff sehr leicht gegen Metalle aus und bildet salzartige Verbindungen, welche Mercaptide genannt werden; die Quecksilberverbindung bildet weisse glänzende Krystalle, welche im Wasser unlöslich sind.

Aethylsulfid, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$. Diese Verbindung steht zum Mercaptan in derselben Beziehung wie Aether zu Alkohol; man erhält dieselbe, wenn man Aethylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfid zusammenbringt. Es ist eine farblose sehr widerlich riechende Flüssigkeit, welche bei 91° siedet. Das Aethylsulfid verbindet sich mit Aethyljodid zu einer krystallinischen Verbindung, dem Aethylsulfinjodid, $3(C_2H_5)SJ$, in welcher man das Jod durch Chlor, Brom und Säureradicale ersetzen kann und so eine Reihe von Salzen erhält. Bringt man Aethylsulfinjodid mit Wasser und Silberoxid zusammen, so bildet sich Jodsilber und eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche Aethylsulfinhydroxid, $\left.\begin{matrix}3(C_2H_5)S\\H\end{matrix}\right\}O$, enthält, welches grosse Aehnlichkeit mit Aetzkali hat und die Base der Aethylsulfinsalze ist.

Aethylhydrosulfat oder Aethylschwefelsäure, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4$.

Wie schon früher erwähnt, erhält man diese Verbindung, wenn Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure gemischt wird oder wenn Aethylen sich in Schwefelsäure löst. Von überschüssiger Schwefelsäure lässt sich die Aethylschwefelsäure leicht trennen, indem man die saure Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat neutralisirt; unlösliches Baryumsulfat

scheidet sich ab, und die Lösung enthält Baryumäthylsulfat, aus dem man die freie Säure dadurch erhält, dass man das Baryum durch Zusatz der genau erforderlichen Menge von Schwefelsäure ausfällt und die Lösung im luftleeren Raume verdunstet. Die Aethylschwefelsäure ist eine syrupsdicke Flüssigkeit und verhält sich als einbasische Säure; ihre Salze krystallisiren leicht und sind alle in Wasser löslich; da sie leicht doppelte Zersetzungen eingehen, so benutzt man sie häufig, um andere Aethylverbindungen daraus darzustellen.

Di-Aethylsulfat oder Schwefelsäureäthyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_4$, erhält man, wenn man den Dampf von Schwefeltrioxid in abgekühlten Aether leitet; die Bildung dieser Verbindung entspricht daher genau der Bildung der Schwefelsäure aus Schwefeltrioxid und Wasser. Das Di-Aethylsulfat ist eine nach Pfefferminze riechende Flüssigkeit, die nicht destillirt werden kann, und welche sich mit Wasser in Aethylschwefelsäure und Alkohol umsetzt.

Aethylphosphate. In der dreibasischen Phosphorsäure können die drei Atome Wasserstoff nach einander wie durch einwerthige Metalle auch durch Aethyl ersetzt werden, und man erhält so die folgenden Verbindungen:

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}PO_4$ Aethyldihydrophosphat,

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}PO_4$ Diäthylhydrophosphat,

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}PO_4$ Triäthylphosphat.

Die erste Verbindung ist eine zweibasiche, die zweite eine einbasische Säure; das Triäthylphosphat erhält man durch Zusammenbringen von Aethyljodid mit Silberphosphat als farblose Flüssigkeit, welche bei 215° siedet.

Aethylcarbonate. Die zweibasische Kohlensäure bildet zwei Aethylverbindungen. Leitet man Kohlendioxid in eine weingeistige Lösung von Kaliumäthylat, so fällt ein weisses Salz nieder, das Kaliumäthylcarbonat, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}CO_3$. Die entspre-

chende Aethylkohlensäure ist im freien Zustande nicht bekannt, indem sie schnell in Alkohol und Kohlendioxid zerfällt. Das Di-Aethylcarbonat, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}CO_3$, bildet sich bei der Einwirkung von Silbercarbonat auf Aethyljodid und ist eine bei 126° siedende ätherisch riechende Flüssigkeit.

Aethylborat, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}BO_3$, ist eine farblose Flüssigkeit, die mit schön grüner Flamme brennt; man erhält dieselbe, wenn man Borchlorid mit wasserfreiem Alkohol zusammenbringt.

Aethylsilicate. Die Kieselsäure bildet verschiedene Aethylverbindungen, welche durch Einwirkung von Siliciumchlorid auf Alkohol entstehen. Die der normalen Kieselsäure, H_4SiO_4, entsprechende Verbindung $4(C_2H_5)$, SiO_4 ist eine farblose, flüchtige Flüssigkeit, welche angezündet unter Verbreitung eines dichten weissen Rauches von Siliciumdioxid verbrennt.

Acetylverbindungen.

Acetaldehyd, C_2H_4O. Um Aethylalkohol durch Oxydation in Aldehyd zu verwandeln, erhitzt man denselben mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Aldehyd bildet sich auch, wenn man ein Gemisch von Kaliumacetat und Kaliumformat erhitzt:

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO_2K\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}H\\CO_2K\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}CO_3 + \left\{\begin{matrix}CH_3\\COH\end{matrix}\right..$$

Der Acetaldehyd ist eine farblose Flüssigkeit, welche stark erstickend riecht, bei 21° siedet, bei 0° das specifische Gewicht 0,801 hat und sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischt. Aus der Lösung eines Silbersalzes reducirt Aldehyd metallisches Silber, welches sich als glänzender Spiegel an der Gefässwand ausscheidet. Mit verdünnter Salzsäure und Natriumamalgam in Berührung geht er unter Aufnahme von Wasserstoff wieder in Alkohol über; in Berührung mit der Luft absorbirt er Sauerstoff und verwandelt sich in Essigsäure; schnell geschieht dies unter Einfluss oxidirender Körper.

Wie alle ungesättigten Verbindungen hat der Aldehyd die Eigenschaft, durch Zusammentreten mehrerer Molecüle zu einem

einzigen polymere Modificationen zu bilden. Wird Aldehyd längere Zeit in verschlossenen Gefässen aufbewahrt, so verwandelt er sich in glänzende Krystalle, welche in Wasser unlöslich sind und bei 120° sublimiren; erhitzt man sie in zugeschmolzenen Röhren auf 200°, so entsteht wieder Aldehyd; man nennt diese feste Modification des Aldehyds Metaldehyd. Wird eine wässerige saure Lösung von Aldehyd längere Zeit auf 0° abgekühlt, so bildet sich Paraldehyd, $C_6H_{12}O_3 = 3(C_2H_4O)$, eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, welche bei 124° siedet. Erhitzt man Aldehyd mit Zinkchlorid, so entsteht Acraldehyd, $C_4H_8O_2 = 2(C_2H_4O)$, eine stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 110° siedet. Mit Ammoniak verbindet sich der Aldehyd zu einer weissen krystallinischen Verbindung, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\NH_4\end{matrix}\right\}$, welche Aldehydammoniak genannt wird; er geht ferner krystallisirbare Verbindungen mit den sauren Sulfiten der Alkalimetalle ein. Schüttelt man Aldehyd mit einer Lösung von Natriumhydrosulfit, so gesteht das Ganze zu einem Krystallbrei; ganz dasselbe Verhalten zeigen alle anderen Aldehyde.

In vielen Reactionen verhält sich der Aldehyd als das Oxid eines zweiwerthigen Radicals C_2H_4, welches man Aethyliden nennt; Phosphorpentachlorid wirkt heftig auf Aldehyd ein, und es bildet sich Phosphoroxichlorid und Aethylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$:

$$PCl_5 + C_2H_4O = POCl_3 + C_2H_4Cl_2,$$

welches bei 60° siedet und identisch ist mit dem einfach gechlorten Aethylchlorid.

Acetal, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$, bildet sich neben Aldehyd, wenn Alkohol durch Braunstein und Schwefelsäure oxidirt wird, und kann ferner dadurch erhalten werden, dass man Aethylidenbromid auf Natriumäthylat einwirken lässt. Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 104° siedet. Eine ähnliche Verbindung, das Dimethylacetal, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}O_2$, ist im rohen Holzgeist enthalten.

Chloral, C_2Cl_3HO, ist eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche bei 99° siedet; man erhält sie durch Einwirkung von Chlor auf Alkohol. Das Chloral ist der Aldehyd der Trichloressigsäure und geht durch Oxidation in diese Säure

$$C_2H_7PO_2 + 2(C_2H_5NaO) = \left.\begin{matrix} C_2H_7 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} O + 2NaO.$$

Begriffliche Darstellung der Essigsäure

1) $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ Na \end{matrix}\right\} + CO_2 = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ Na \end{matrix}\right\} O.$

2) $CH_4 + COCl_2 = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$

$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ Cl \end{matrix}\right\} + H_2O = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$

3) $CH_3J + AgCN = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CN \end{matrix}\right\} + AgJ.$

$\begin{matrix} CH_3 \\ CN \end{matrix} + KHO + H_2O = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ K \end{matrix}\right\} O + NH_3$

über; es verhält sich dem Aldehyd sehr ähnlich; wie dieser bildet es eine feste Verbindung mit Ammoniak, welche Silbersalze reducirt, und verbindet sich mit sauren Sulfiten der Alkalimetalle zu krystallisirten Verbindungen. Von Alkalien wird das Chloral zersetzt in Chloroform und ein Salz der Ameisensäure:

$$\left.\begin{matrix}CCl_3\\COH\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\} O = CCl_3H + \left.\begin{matrix}COH\\K\end{matrix}\right\} O.$$

Man benutzt diese Reaction, um Chloroform fabrikmässig darzustellen. Zu diesem Zwecke leitet man Chlor in Alkohol bis zur Sättigung und destillirt das gechlorte Product mit Natronlauge.

Essigsäure, $C_2H_4O_2$.

Verdünnte Essigsäure oder Essig ist schon seit sehr langer Zeit bekannt; die verschiedenen Bildungsweisen der Essigsäure sind schon oben ausführlich besprochen worden. Im Grossen stellt man die Essigsäure dar, entweder durch Oxidation von Alkohol oder durch trockne Destillation von Holz (Holzessig). Reiner Alkohol wird für sich an der Luft, auch wenn er mit Wasser verdünnt ist, nicht oxidirt; aber in Berührung mit Platinschwarz verwandelt er sich zuerst in Aldehyd und dann in Essigsäure; derselbe Process findet statt, wenn gewisse stickstoffhaltige Substanzen gegenwärtig sind; Wein und Bier, welche solche Körper enthalten, werden daher, der Luft ausgesetzt, bald sauer. Bei dieser Essigjährung tritt eine eigenthümliche niedere Pflanzenbildung (*Mycoderma aceti*) auf, welche den Uebergang des Sauerstoffs der Luft zum Alkohol vermittelt.

Um Essig im Grossen darzustellen, benutzt man Wein, Bierwürze oder verdünnten Weingeist, welche man mit etwas Essig und Hefe versetzt in Fässern, die nur lose verschlossen sind, längere Zeit einer Temperatur von 24 bis 27° aussetzt. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man die weingeisthaltige Flüssigkeit langsam über mit Essig getränkte Holzspäne, mit welchen aufrechtstehende Fässer gefüllt sind, fliessen lässt. Die Flüssigkeit bietet hier der Luft eine grosse Oberfläche dar, und die Oxidation geht sehr rasch von statten (Schnellessigfabrikation). Reine Essigsäure erhält man durch Destillation von wasserfreiem Natriumacetat mit concentrirter Schwefelsäure. Sie ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 118° siedet und bei + 17° zu

weissen Krystallblättern erstarrt, weshalb man die concentrirte Essigsäure auch Eisessig nennt; sie riecht stechend sauer, ist sehr ätzend und zerstört die Haut; mit Wasser ist sie in allen Verhältnissen mischbar.

Unterwirft man verdünnte Essigsäure der Destillation, so destillirt schwächere Säure über, und der Rückstand wird mehr und mehr concentrirt, bis zuletzt reiner Eisessig zurückbleibt. Die essigsauren Salze oder Acetate sind fast alle in Wasser löslich und krystallisirbar.

Das Ammoniumacetat, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\NH_4\end{matrix}\right\}O$, zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Acetamid; die wässerige Lösung desselben führt als Arzneimittel den Namen *Spiritus Mindereri.*

Das Kaliumacetat, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O$, ist ein sehr zerfliessliches Salz, welches auf 300° erhitzt zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten zu blätterig krystallinischer Masse erstarrt. Das Natriumsalz krystallisirt in grossen wasserhaltigen Krystallen, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O + 3H_2O$, Aluminiumacetat und Eisenacetat finden als Beizmittel in der Färberei und Kattundruckerei Verwendung.

Das Bleiacetat oder Bleizucker, $\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\Pb\end{matrix}\right\}O_2 + 3H_2O$, ist eines der wichtigsten Bleisalze. Basische Bleisalze entstehen durch Auflösen von Bleioxid in einer wässerigen Bleizuckerlösung; die so erhaltene Flüssigkeit führt den Namen Bleiessig. Der Grünspan ist ein Gemenge verschiedener basischer Kupfersalze der Essigsäure. Das normalze Salz wird durch Auflösen von Grünspan in Essigsäure in dunkelgrünen Krystallen erhalten, $\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\Cu\end{matrix}\right\}O_2 + H_2O$; dasselbe bildet mit Kupferarsenit ein prachtvoll grünes, in Wasser unlösliches Doppelsalz, welches als Malerfarbe unter dem Namen Schweinfurter Grün angewandt wird.

Die Salze der Essigsäure lassen sich leicht daran erkennen, dass sie mit Schwefelsäure erhitzt den eigenthümlichen Geruch der Essigsäure entwickeln; setzt man zu diesem Gemische Alkohol, so entsteht Essigäther, der ebenfalls am Geruch kennbar ist. Die trocknen Acetate der Alkalimetalle geben mit Arsentrioxid erhitzt das widerlich riechende Kakodyl.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O - H_2O = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Effect. Plumbi:

Durch Lösung 1/3 Äquiv. Pb.:

$$\left.\begin{matrix} (C_2H_3O)_2 \\ Pb \end{matrix}\right\} O_2 (PbO)_2$$

Dann $\frac{1}{6}$ Äquiv. Pb. $\left.\begin{matrix} (C_2H_3O)_2 \\ Pb \end{matrix}\right\} O_2 (PbO)_5 + H_2O$

$$\left.\begin{matrix} (CH_3)_2 As \\ (CH_3)_2 As \end{matrix}\right\}$$

$$\left(\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Na \end{matrix}\right\} O\right)_4 + As_2O_3 = \left.\begin{matrix} (CH_3)_2 As \\ (CH_3)_2 As \end{matrix}\right\} O + (NaO_2 O_3)_2 + (NaO_2)_2.$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + 2H_2O_4 = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO_3\\H\end{matrix}\right\} + H_2O$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Na\\J\end{matrix}\right\}.$$

$$C_2H_4 + 10\,HO_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\HO\end{matrix}\right\} + 4\,HO.$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + H_2O = \left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O\right)_2$$

Aethylacetat, Essigäther, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. Man stellt diese Verbindung dar durch Destillation eines Acetates mit einem Gemische von Schwefelsäure und Weingeist. Der Essigäther ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 74° siedet und einen sehr angenehmen, erfrischenden Geruch besitzt.

Das Amylacetat, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$, wird auf dieselbe Weise aus Amylalkohol erhalten; es siedet bei 140°, riecht angenehm wie Bergamottbirnen und findet in der Parfümerie und Conditorei unter dem Namen Birnöl Verwendung.

Acetylchlorid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}$, entsteht, wenn die Chloride des Phosphors auf Essigsäure einwirken:

$$PCl_3 + 3\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O = H_3PO_3 + 3\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 55° siedet, stechend riecht und an der Luft stark raucht. Mit Wasser zerfällt es in Essigsäure und Salzsäure. Aehnlich verhalten sich das Acetyljodid und Bromid.

Acetylacetat oder Essigsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$, wird erhalten, wenn Acetylchlorid auf ein wasserfreies Salz der Essigsäure einwirkt:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Das Anhydrid der Essigsäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche stechend riecht und bei 138° siedet; es mischt sich nicht mit Wasser, sondern sinkt darin unter, zersetzt sich aber damit, besonders schnell beim Kochen, in Essigsäure. Bringt man es unter guter Abkühlung mit Baryumdioxid zusammen, so bildet sich das Acetylperoxid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O_2$, eine dicke ölige Flüssigkeit, welche dem Wasserstoffdioxid ähnlich stark oxydirend wirkt und sich beim Erhitzen unter heftiger Explosion zersetzt.

Lässt man Chlor auf kochende Essigsäure einwirken, so wird der Wasserstoff des Methyls durch Chlor ersetzt, und man erhält je nach der Dauer der Einwirkung Monochloressigsäure,

$\left.\begin{matrix}COCH_2Cl\\H\end{matrix}\right\}O$, ein fester krystallinischer Körper, welcher bei 62° schmilzt und bei 186° siedet, Dichloressigsäure, $\left.\begin{matrix}COCHCl_2\\H\end{matrix}\right\}O$, und Trichloressigsäure, $\left.\begin{matrix}COCCl_3\\H\end{matrix}\right\}O$, welche ebenfalls krystallisiren; diese drei Verbindungen bilden wie Essigsäure Salze, Aether, Amide u. s. w. Mit einer Flüssigkeit, in der sich Wasserstoff entwickelt, zusammengebracht, geht die Chloressigsäure wieder in Essigsäure über. Die Trichloressigsäure zerfällt mit Kalilauge erwärmt in Chloroform und Kaliumcarbonat:

$$\left.\begin{matrix}COCCl_3\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}CO_3 + CCl_3H.$$

Brom und Jodessigsäure sind ebenfalls bekannt.

Thiacetsäure, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S$. Diese Verbindung steht in der nämlichen Beziehung zu Essigsäure wie Mercaptan zu Alkohol; man stellt sie dar durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Essigsäure:

$$P_2S_5 + 5\,C_2H_4O_2 = P_2O_5 + 5\,C_2H_4OS.$$

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche sich an der Luft gelb färbt; sie riecht widerlich nach Schwefelwasserstoff und Essigsäure und siedet bei 93°.

Acetamid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, erhält man, wenn Aethylacetat mit Ammoniak erhitzt wird:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O,$$

oder wenn man Ammoniumacetat der Destillation unterwirft, welches dabei in Wasser und Acetamid zerfällt.

Das Acetamid ist eine weisse, krystallinische Substanz, welche bei 78° schmilzt und bei 222° siedet; es riecht eigenthümlich nach Mäusen. Mit Säuren verbindet es sich dem Ammoniak ähnlich zu salzartigen Verbindungen; es lässt sich aber auch in ihm 1 Atom durch Metalle ersetzen, und es verhält sich daher auch wie eine schwache Säure. Mit Phosphorpentoxid erhitzt verliert es ein Molecül Wasser und verwandelt sich in Acetonitril oder Methylcyanid. Erhitzt man Essigäther an-

$$CH_2Cl\left.\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}O + 2H = CH_3\left.\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

$$C_2H_3\left.\begin{matrix}O\\NH_2\end{matrix}\right\}O = C_2H_3\left.\begin{matrix}O\\H\\H\end{matrix}\right\}N + H_2O.$$

$$\left(C_2H_3\left.\begin{matrix}O\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right)_3 + P_2O_5 = \left(\left.\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right\}\right)_3 + (P_2H_3O_4)_2.$$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}O$$

$$CO\,OH + 2H = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}O = C\left\{\begin{matrix} OH_3 \\ H \\ OH. \end{matrix}\right.$$

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CN \end{matrix} + KHO + H_2O = \left.\begin{matrix} C_2H_5O \\ K \end{matrix}\right\}O + NH_3$$

statt mit Ammoniak mit Aethylamin, so entsteht Aethylacetamid, $C_2H_3O\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$.

Aceton, $\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right.$. Das Aceton bildet sich, wenn essigsaure Salze der trocknen Destillation unterworfen werden, oder wenn die Dämpfe von Essigsäure durch eine rothglühende Röhre geleitet werden:

$$2\left.\begin{matrix}CH_3CO\\H\end{matrix}\right\}O = \left\{\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + CO_2.$$

Es ist im rohen Holzgeiste enthalten und kann synthetisch auf verschiedene Weise dargestellt werden.

1. Wenn Zinkmethyl und Acetylchlorid aufeinander wirken:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Zn + 2\left.\begin{matrix}COCH_3\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Zn + 2\left\{\begin{matrix}COCH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$$

2. Wenn Natriummethyl auf Kohlenoxid einwirkt:

$$2NaCH_3 + CO = \left\{\begin{matrix}COCH_3\\CH_3\end{matrix}\right. + Na_2.$$

Das Aceton ist eine farblose Flüssigkeit, welche ätherisch riecht und bei 56° siedet. Mit Natriumhydrosulfit vereinigt es sich ähnlich wie Aldehyd zu einer krystallisirbaren Verbindung. In wässeriger Lösung mit Natriumamalgam zusammengebracht nimmt es 2 Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in secundären Propylalkohol.

Verbindungen mit drei Atomen Kohlenstoff.

Der primäre Propylalkohol $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}O$ ist in kleiner Menge im Fuselöl der Weintrebern enthalten; er siedet bei 96° und unterscheidet sich vom Aethylalkohol, mit dem er grosse Aehnlichkeit besitzt, dadurch, dass er nicht in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar ist; die primären Propylverbindungen sind noch wenig untersucht; die bis jetzt dargestellten zeigen die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Aethylverbindungen. Bei der Oxidation liefert der Propylalkohol Propionsäure $\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\H\end{matrix}\right\}O = \left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CO_2H\end{matrix}\right.$. Gewöhnlich stellt man diese Säure

aus Propionitril dar (s. Seite 278); sie entsteht ferner durch Einwirkung von Kohlendioxid auf Natriumäthyl:

$$CO_2 + C_2H_5 = C_3H_5NaO_2$$

Die Propionsäure ist der Essigsäure sehr ähnlich; sie löst sich in Wasser in jedem Verhältnisse, wird durch Calciumchlorid aus dieser Lösung abgeschieden.

Der secundäre Propylalkohol oder das Dimethylcarbinol $C\begin{cases}(CH_3)_2\\H\\OH\end{cases}$ siedet bei 84°; erhitzt man denselben mit Jodwasserstoffsäure, so erhält man das Isopropyljodid, eine farblose, schwere Flüssigkeit, welche bei 90° siedet. Am besten stellt man diese Verbindung aus Glycerin dar. Glycerin $C_3H_8O_3$ ist ein dreiwerthiger Alkohol; erhitzt man dasselbe mit einem Ueberschuss von concentrirter Jodwasserstoffsäure, so tritt folgende Reaction ein:

$$C_3H_8O_3 + 5HJ = C_3H_7J + 3H_2O + 2J_2.$$

Bringt man das secundäre Propyljodid mit Zink und verdünnter Salzsäure zusammen, so bildet sich Propylwasserstoff C_3H_8, ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas. Dasselbe wird im Lichte von Chlor angegriffen und es entsteht als erstes Substitutionsproduct das primäre Propylchlorid; bei dieser Umwandlung finden also folgende Reactionen statt:

$$1.\begin{cases}CH_3\\CHJ\\CH_3\end{cases} + H_2 = \begin{cases}CH_3\\CH_2\\CH_3\end{cases} + HJ$$

$$2.\begin{cases}CH_3\\CH_2\\CH_3\end{cases} + Cl_2 = \begin{cases}CH_3\\CH_2\\CH_2Cl\end{cases} + HCl$$

Erhitzt man dieses Propylchlorid mit Natriumacetat, so erhält das Propylacetat $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$, welches mit Kalilauge gekocht, primären Propylalkohol und Kaliumacetat giebt.

Verbindungen mit vier Atomen Kohlenstoff.

Wird Aethyljodid mit Zink in verschlossenen Gefässen auf 150° erhitzt, so bilden sich Zinkjodid und der Kohlenwasserstoff C_4H_{10}, der dieser Bildungsweise nach, Diäthyl genannt wird. Das Diäthyl oder der normale Butylwasserstoff ist ein farbloses

$$C\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\ H\\ HO\end{matrix}\right. + HJ = C\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\ H\\ J\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O.$$

$$\left.\begin{matrix}CO\,CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right\} + H_2 = C\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\ H\\ HO\end{matrix}\right.$$

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\ CH_2\\ CH_2\,Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_3H_7\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + NaCl.$$

$$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + KHO = \left.\begin{matrix}C_3H_7\\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ K\end{matrix}\right\}O.$$

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\ J\end{matrix}\right. + Zn = ZnJ_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}$$

$$C_4H_{10} + 2Cl_2 = C_4H_9Cl + HCl.$$

$$\left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ Cl \end{matrix}\right\} + KHO = \left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ H \end{matrix}\right\} O + KCl.$$

$$\left(\left.\begin{matrix} C_4H_7O \\ Na \end{matrix}\right\} O\right)_2 + \left(\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O\right)_2 + SH_2O_4 = \left.\begin{matrix} C_4H_7O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + SNa_2O_4 + (H_2O)_3.$$

$$C_4H_{10}O_4 = \left.\begin{matrix} C_4H_6 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4 + 2HJ = \left.\begin{matrix} C_4H_6 \\ H_2 \\ J_2 \end{matrix}\right\} + 4(H_2O + 3(J_2))$$

$$\left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ J \end{matrix}\right\} + KHO = \left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ H \end{matrix}\right\} O + JK.$$

$$\left.\begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} + KCN = \left.\begin{matrix} CH_2(CH_3)_2 \\ CN \end{matrix}\right\} + JK.$$

Gas, welches sich bei 0° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, welche das specifische Gewicht 0,600 hat und die leichteste von allen bekannten Flüssigkeiten ist. Derselbe Kohlenwasserstoff findet sich in Auflösung im flüchtigsten Theile des amerikanischen Steinöles und dem Destillationsproducte der Steinkohlen. Von Chlor wird er im Lichte angegriffen und man erhält als erstes Substitutionsproduct Butylchlorid C_4H_9Cl, aus welchem man durch doppelte Zersetzung Butylalkohol und andere Butylverbindungen darstellen kann. Der vom Diäthyl sich ableitende Butylalkohol ist noch wenig untersucht; bei der Oxidation liefert er Butylaldehyd und Buttersäure $\left\{\begin{matrix}C_3H_7\\CO_2H\end{matrix}\right.$; dieselbe Säure findet sich neben Capron, Capryl und Caprinsäure in der Butter und ist ausserdem im Johannisbrote, in den Tamarinden und im Schweisse aufgefunden worden; in grösserer Menge bildet sie sich, wenn eine Lösung von Rohrzucker mit faulem Käse und Kreide gemischt längere Zeit einer Temperatur von 30° ausgesetzt wird. Die Buttersäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche nach ranziger Butter riecht und bei 160° siedet; das Aethylbutyrat oder der Buttersäureäther $\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ hat einen angenehmen Obstgeruch und dient zur Bereitung von künstlichem Rum.

Der secundäre Butylalkohol oder das Aethylmethylcarbinol $C\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\\H\\OH\end{matrix}\right.$ wird durch Reduction des Erythrits, eines vierwerthigen Alkohols erhalten (siehe Seite 340).

Im Fuselöle aus Runkelrübenmelasse kommt der Gährungsbutylalkohol $\left\{\begin{matrix}CH(CH_3)_2\\CH_2OH\end{matrix}\right.$ vor; derselbe riecht nach Fuselöl, siedet bei 109° und zeigt in seinem chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Aethylalkohol.

Bei der Oxidation liefert der Gährungsbutylalkohol die Isobuttersäure $\left\{\begin{matrix}CH(CH_3)_2\\CO_2H\end{matrix}\right.$; dieselbe siedet bei 153°, ist der gewöhnlichen Buttersäure sehr ähnlich, riecht aber nicht so unangenehm. Dieselbe Säure erhält man, wenn man das secundäre Propyljodid mit Kaliumcyanid erhitzt und das so entstehende Isobutyronitril $\left\{\begin{matrix}CH(CH_3)_2\\CN\end{matrix}\right.$ mit weingeistiger Kalilösung kocht:

$$\begin{cases}CH(CH_3)_2\\CN\end{cases} + KHO + H_2O = \begin{cases}CH(CH_3)_2\\CO_2K\end{cases} + NH_3$$

Sie entsteht ferner, wenn man in der Essigsäure an die Stelle von 2 Atomen Wasserstoff zweimal die Gruppe Methyl einführt (s. Seite 265).

Der tertiäre Butylalkohol oder das Trimethylcarbinol $C\begin{cases}(CH_3)_3\\OH\end{cases}$, dessen Bildungsweise aus Chloracetyl und Zinkmethyl schon oben erwähnt wurde, bildet im wasserfreien Zustande weisse farblose Krystalle, welche geistig und zugleich nach Kampher riechen. Erhitzt man das Jodid derselben mit Zink und Wasser, so erhält man den Kohlenwasserstoff $C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\\H\end{cases}$, das Trimethylformen, ein Gas, welches sich vom isomeren Diäthyl dadurch unterscheidet, dass es sich erst bei — 15° zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Die Constitution der Verbindungen mit 4 Atomen Kohlenstoff wird durch nachstehende aufgelöste Formeln noch deutlicher:

Diäthyl oder normaler Butylwasserstoff	Normaler Butylalkohol	Secundärer Butylalkohol	Buttersäure
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
|	|	|	|
CH_2	CH_2	CH_2	CH_2
|	|	|	|
CH_2	CH_2	$CHOH$	CH_2
|	|	|	|
CH_3	CH_2OH	CH_3	CO_2H
Trimethylformen	**Gährungsbutylalkohol**	**Tertiärer Butylalkohol**	**Isobuttersäure**
CH_3 CH_3	CH_3 CH_3	CH_3 CH_3	CH_3 CH_3
\ /	\ /	\ /	\ /
CH	CH	COH	CH
|	|	|	|
CH_3	CH_2OH	CH_3	CO_2H

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O + 2Na = \left.\begin{matrix} CH_2Na \\ CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O + 2H.$$

$$\left.\begin{matrix} CH_2Na \\ CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O + (CH_3J)_2 = \left.\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O + (NaJ)_2.$$

$$\left(\begin{matrix} C_2H_5 \\ CO \end{matrix}\right\}\Big)_2 + Zn\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right)_2 = \left.\begin{matrix} (CH_3)_3 \\ OH \end{matrix}\right\}C + Zn(OH)_2 + \frac{C_2H_5}{C_2H_5}$$

$$C_5 \begin{matrix} H_{11} \\ H \end{matrix} \Big\} O_4 + C_5 \begin{matrix} H_{11} \\ H \end{matrix} \Big\} O = C_5 \begin{matrix} H_{11} \\ C_5 H_{11} \end{matrix} \Big\} O + 3 H_2 O_4$$

$$\left(C_5 \begin{matrix} H_{11} \\ J \end{matrix} \right)_4 + Zn_2 + \left(H Cl \right)_4 = \left(C_5 \begin{matrix} H_{11} \\ H \end{matrix} \right)_4 H_{2n} Cl_2 + (Zn J)_2$$

$$3 J_5 + \left(C_5 \begin{matrix} H_{11} \\ H \end{matrix} \Big\} O \right)_5 = \left(C_5 \begin{matrix} H_{11} \\ J \end{matrix} \right)_5 + 3 H_2 O_4 + H_2 O$$

$$C_{20} H_{21} Cl + KHO = C_{10} \begin{matrix} H_{21} \\ H \end{matrix} \Big\} O + KCl.$$

Verbindungen mit fünf Atomen Kohlenstoff.

Wie in dem Abschnitte über Isomerie schon erwähnt wurde, können drei isomere Kohlenwasserstoffe von der Formel C_5H_{12} existiren; von diesen ist bis jetzt nur Einer bekannt, welcher die Constitution $\begin{cases} CH(CH_3)_2 \\ C_2H_5 \end{cases}$ hat.

Der Ausgangspunkt für die aus diesem Kohlenwasserstoff sich ableitenden Verbindungen ist der Amylalkohol $\begin{cases} CH(CH_3)_2 \\ C_2H_4OH \end{cases}$ $= C_5H_{12}O$ ein Hauptbestandtheil des Fuselöls des Kartoffel- und Fruchtbranntweins; er ist eine farblose Flüssigkeit, welche angenehm durchdringend riecht, etwas in Wasser löslich ist und bei 132° siedet; bei — 20° erstarrt er zu einer krystallinischen Masse. Natrium und Kalium lösen sich darin unter Wasserstoffentwickelung zu Natrium- oder Kaliumamylat. Mit Schwefelsäure bildet er Amylschwefelsäure, $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} SO_4$; destillirt man dieselbe mit Amylalkohol, so erhält man den bei 176° siedenden Diamyläther.

Amylwasserstoff, C_5H_{12}, ist eine flüchtige, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche bei 34° siedet; sie bildet sich, wenn Amyljodid mit Zink und verdünnter Salzsäure zusammenbringt und ist im amerikanischen Steinöl und den Destillationsproducten der Steinkohlen enthalten. Durch Einwirkung von Chlor erhält man daraus Amylchlorid, $C_5H_{11}Cl$, welche Verbindung man auch aus dem Amylalkohol auf dieselbe Weise erhalten kann, wie Aethylchlorid aus Aethylalkohol. Die Darstellung des Amylbromides und Jodides ist ebenfalls ganz analog den entsprechenden Aethylverbindungen.

Diamyl, $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\}$ oder $C_{10}H_{22}$, bildet sich durch Einwirkung von Natrium auf Amyljodid:

$$2\,C_5H_{11}J + 2\,Na = C_{10}H_{22} + 2\,NaJ;$$

es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 158° siedet und von Chlor leicht in Decatylchlorid, $C_{10}H_{21}Cl$, verwandelt wird; ersetzt man darin das Chlor durch Hydroxyl, so erhält man den Decatylalkohol, eine farblose ölige Flüssigkeit, welche angenehm

wie die Blumen des wohlriechenden Seidelbastes (*Daphne odorata*) riecht.

Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$ ist im Pflanzenreiche ziemlich verbreitet und findet sich namentlich in der Baldrianwurzel; zur Darstellung oxidirt man Amylalkohol mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure. Sie ist eine ölige Flüssigkeit, welche in Wasser ziemlich löslich ist und durchdringend nach faulem Käse riecht. Das Amylvalerat oder Valeriansäure-Amyläther $\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ kommt im Handel unter dem Namen Aepfelöl vor.

Verbindungen mit sechs bis zehn Atomen Kohlenstoff.

Der Hexylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_6H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O$, ist ebenfalls in kleiner Menge in dem Fuselöl des Weintrebernbranntweins aufgefunden worden. Die beste Quelle, um Hexylverbindungen darzustellen, ist der Hexylwasserstoff, welcher sich in grösserer Menge in den leichter flüchtigen Antheile des Steinöls aus Pennsylvanien findet. Dieses Steinöl ist der Hauptsache nach ein Gemisch dieser homologen Kohlenwasserstoffe, und man hat bis jetzt fünfzehn derselben vom Aethylwasserstoff, C_2H_6, bis zum Pentadecatylwasserstoff, $C_{15}H_{32}$, darin nachgewiesen. Die untersten Glieder bis zum Butylwasserstoff, C_4H_{10}, sind für gewöhnlich gasförmig, lösen sich aber leicht in den höher siedenden auf; der Siedepunkt steigt regelmässig mit dem Kohlenstoffgehalte; die kohlenstoffreichsten sind bis jetzt noch nicht im isolirten Zustande dargestellt, ein Gemisch derselben ist das Paraffin, eine feste, weisse, krystallinische Substanz, welche in den Destillationsproducten der Steinkohle und bituminösen Schiefer, sowie in einigen Steinölen, namentlich dem von Canada, sich findet. Alle diese Kohlenwasserstoffe zeichnen sich dadurch aus, dass sie von oxidirenden Körpern, wie concentrirter Salpetersäure, sowie von Schwefelsäure kaum angegriffen werden, weshalb man sie leicht von anderen Substanzen, welche sie begleiten, durch Behandeln mit starken Säuren befreien kann. Den Hexylwasserstoff erhält man aus dem Steinöl durch fortgesetzte fractionirte Destillation als eine wasserhelle, leichte, bewegliche Flüssigkeit, welche bei 68° siedet und schwach ätherisch riecht. Chlor wirkt leicht darauf ein und giebt als erstes Substitutions-

product Hexylchlorid, $C_6H_{13}Cl$; erhitzt man dasselbe in zugeschmolzenen Röhren mit Essigsäure und Kaliumacetat, so erhält man Hexylacetat oder Essigsäure-Hexyläther, eine angenehm nach Bergamottbirnen riechende Flüssigkeit:

$$C_6H_{13}Cl + KC_2H_3O_2 = C_6H_{13}, C_2H_3O_2 + KCl.$$

Durch kochende Kalilauge wird dieselbe zersetzt unter Bildung von Kaliumacetat und Hexylalkohol:

$$C_6H_{13}, C_2H_3O_2 + KOH = C_6H_{13}OH + KC_2H_3O_2.$$

Der Hexylalkohol siedet bei 150° und hat grosse Aehnlichkeit mit dem Amylalkohol.

Auf dieselbe Weise hat man aus dem gegen 100° siedenden Heptylwasserstoff C_7H_{16} den Heptylalkohol und andere Heptylverbindungen dargestellt.

Unter den Octylverbindungen ist der secundäre Alkohol das Methyl-Hexylcarbinol $C\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_{13} \\ H \\ OH \end{matrix}\right.$ am besten erforscht. Diese Verbindung bildet sich, wenn Ricinusöl mit Aetzkali erhitzt wird. Es ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 181° siedet. Das Chlorid $C_8H_{17}Cl$ riecht angenehm nach Orangen.

Von den fetten Säuren, welche zu dieser Gruppe gehören, kommen Capron, Capryl und Caprinsäure in der Butter, im Cocosnussöl und anderen Fetten vor. Der sogenannte Oenanthäther, eine Flüssigkeit, welche bei der Destillation von Wein erhalten wird und demselben den weinigen Geruch verleiht, ist ein Gemisch verschiedener Aetherarten, namentlich der Aethylverbindungen der Capryl- und Caprinsäure. Die Oenanthylsäure bildet sich bei der Oxidation von Heptylalkohol, von Ricinusöl und anderen Fetten. Die Pelargonsäure ist im flüchtigen Oele von *Pelargonium roseum* enthalten.

Verbindungen mit mehr als zehn Atomen Kohlenstoff.

Cetylalkohol, $C_{16}H_{32}O$, findet sich als Palmitinsäure Cetyläther im Wallrath; das chinesische Wachs besteht aus dem Cerotinäther des Cerylalkohols $C_{27}H_{56}O$, und das Bienenwachs aus dem Palmitinäther des Myricylalkohols $C_{30}H_{62}O$. Aus diesen Aetherarten werden die Alkohole durch Kochen mit Kalilauge

erhalten. Alle drei sind feste krystallinische Körper, welche sich in ihren Reactionen dem gewöhnlichen Alkohol ähnlich verhalten.

Die fetten Säuren mit mehr als 10 Atomen Kohlenstoff sind bei gewöhnlicher Temperatur starre Körper, welche sich bei der Destillation zum Theil zersetzen. Die Laurinsäure kommt im fetten Lorbeeröl und die Myristinsäure in der Muskatbutter vor. Palmitinsäure und Stearinsäure sind in der Natur sehr verbreitet und Hauptbestandtheile der meisten festen Fette. Die gewöhnlichen Stearinkerzen bestehen aus einem Gemisch dieser zwei Säuren.

Verbindungen der Alkoholradicale mit den Elementen der Stickstoffgruppe N, P, As, Sb, Bi.

Stickstoffbasen.

Wird der Wasserstoff des Ammoniaks durch Alkoholradicale ersetzt, so erhält man, wie schon erwähnt, die Stickstoffbasen oder Amine. Man theilt dieselben ein in:

1) Primäre Amine, in welchen ein Atom Wasserstoff des Ammoniaks durch ein Radical ersetzt ist, wie Aethylamin $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$.

2) Secundäre Amine, wie Diäthylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, in welchen 2 Alkoholradicale enthalten sind.

3) Tertiäre Amine oder Ammoniak, welche an der Stelle von Wasserstoff 3 Alkoholradicale enthalten, z. B. Triäthylamin $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$.

Diese Verbindungen sind alle ohne Zersetzung flüchtig, riechen dem Ammoniak ähnlich, verbinden sich direct wie dieses mit Säuren zu Salzen und besitzen alkalische Reaction. Die Bildung derselben kann auf verschiedene Weise stattfinden.