Siliciumäthyl, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Si$, wird erhalten durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Siliciumchlorid.

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche von Salpetersäure nicht angegriffen wird und bei 150° siedet.

Von Chlor wird es unter Salzsäureentwickelung angegriffen und als erstes Chlorsubstitutionsproduct erhält man das einfachgechlorte Siliciumäthyl, $SiC_8H_{19}Cl$, eine bei 185° siedende Flüssigkeit, welche sich wie das Chlorid eines einatomigen Radicals verhält, indem es mit Kaliumacetat erhitzt einen Aether der Essigsäure giebt, welche, mit weingeistiger Aetzkalilösung gekocht, sich in einen alkoholartigen Körper verwandelt. Hiernach muss man das Siliciumäthyl als Nonylwasserstoff betrachten, in welchem 1 Atom Kohlenstoff durch Silicium ersetzt ist, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

		Siedepunkt
Nonylwasserstoff	C_9H_{20}	137°
Nonylchlorid	$C_9H_{19}Cl$	196°
Nonylacetat	$\left.\begin{matrix}C_9H_{19}\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$	210°
Nonylalkohol	$\left.\begin{matrix}C_9H_{19}\\H\end{matrix}\right\}O$	—
Siliciumäthyl oder Siliconony lwasserstoff	SiC_8H_{20}	150°
Siliconony lchlorid	$SiC_8H_{19}Cl$	185°
Siliconony lacetat	$\left.\begin{matrix}SiC_8H_{19}\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$	211°
Siliconony lalkohol	$\left.\begin{matrix}SiC_8H_{19}\\H\end{matrix}\right\}O$	190°

Der Siliconony lalkohol ist eine farblose, nach Kampfer riechende Flüssigkeit.

Metallverbindungen der Alkoholradicale.

Zinkäthyl, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn$. Dieser wichtige Körper, welcher im Vorhergehenden schon öfter erwähnt worden ist, bildet sich,

wenn Zink mit Jodäthyl erhitzt wird, wobei zuerst eine nicht flüchtige, krystallisirte Verbindung, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}Zn$, entsteht, welche bei stärkerem Erhitzen in Zinkjodid und Zinkäthyl zerfällt:

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}Zn = \left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}Zn + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn.$$

Das Zinkäthyl ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 118° siedet, sich an der Luft entzündet und mit hellleuchtender Flamme, unter Abscheidung weisser Wolken von Zinkoxid, verbrennt. Tritt Sauerstoff nur allmälig hinzu, so verwandelt es sich in weisses festes Zinkäthylat, $\left.\begin{matrix}Zn\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$. Wasser zersetzt es rasch, wobei sich Zinkhydroxid ausscheidet und Aethylwasserstoff entweicht. Wegen seiner leichten Zersetzbarkeit wird das Zinkäthyl vielfach zur Darstellung anderer Aethylverbindungen benutzt; Beispiele hiervon sind im Vorhergehenden schon öfter erwähnt. Zinkmethyl und Zinkamyl haben grosse Aehnlichkeit mit dem Zinkäthyl. Von den Verbindungen der Alkoholradicale mit den übrigen Metallen besitzen die des Aluminiums, Bleies und Zinns grosse Aehnlichkeit mit den Zinkverbindungen.

Quecksilbermethyl, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}H_9$, und Quecksilberäthyl, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}H_9$, sind farblose, schwere, flüchtige Flüssigkeiten, welche ausserordentlich giftig sind und sich an der Luft nicht von selbst entzünden.

Natriumäthyl, C_2H_5Na. Natrium wirkt leicht auf Zinkäthyl ein; es scheidet sich Zink ab, und man erhält eine krystallisirte Verbindung von Natriumäthyl und Zinkäthyl; es ist bis jetzt nicht gelungen, das reine Natriumäthyl hieraus abzuscheiden. Mit Kohlendioxid verbindet sich dasselbe direct zu Natriumpropionat:

$$C_2H_5Na + CO_2 = C_3H_5NaO_2.$$

Kaliumäthyl entsteht auf ganz ähnliche Weise und ist ebenfalls nur in Verbindung mit Zinkäthyl bekannt; ganz dasselbe Verhalten zeigen die Methylverbindungen der Alkalimetalle.

Verbindungen der zweiwerthigen Alkoholradicale.

Wie schon früher erwähnt, sind die Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel C_nH_{2n} nicht gesättigte Verbindungen; in denselben sind noch zwei der Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs frei; dieselben vereinigen sich daher direct mit 2 Atomen Chlor, Brom u. s. w. sowie mit einem Molecül einer Säure und gehen dadurch in gesättigte Verbindungen über.

Das Anfangsglied der Reihe, das Methylen, ist unbekannt, aber einige seiner Verbindungen wie Methylenjodid u. s. w. sind dargestellt.

Aethylen, C_2H_4. Das Aethylen oder ölbildende Gas ist schon unter Kohlenstoff beschrieben worden; es bildet sich bei der trocknen Destillation von Steinkohle und vielen anderen organischen Körpern. Am besten stellt man es aus Aethylalkohol dar, welchen man mit seinem vierfachen Volum Schwefelsäure vermischt und dazu so viel Sand zusetzt, dass ein dicker Brei entsteht, wodurch das Ueberschäumen, welches sonst eintreten würde, vermieden wird. Beim Erhitzen treten aus dem Alkohol die Elemente des Wasser aus, und Aethylen entweicht als Gas. Das Aethylen verbindet sich direct mit den Elementen der Chlorgruppe und deren Wasserstoffsäuren und im letztern Falle entstehen Aethylchlorid, -Bromid oder -Jodid. Von concentrirter Schwefelsäure wird es absorbirt, indem sich Aethylschwefelsäure bildet.

Aethylendichlorid, $C_2H_4Cl_2$. Mischt man Aethylen mit Chlorgas, so vereinigen sie sich zu einer öligen, farblosen Flüssigkeit, dem Aethylendichlorid, welches bei 82,5° siedet, unlöslich in Wasser ist, sich aber leicht in Alkohol und Aether auflöst.

Wirkt ein Ueberschuss von Chlor auf Aethylenchlorid, so entstehen Chlorsubstitutionsproducte, deren letztes Glied Trichlorkohlenstoff, C_2Cl_6, ist, dieselbe Verbindung, welche man durch Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid erhält. Mit weingeistiger Kalilösung erwärmt tritt aus dem Aethylendichlorid Salzsäure aus, und es entsteht zuerst Vinylchlorid, C_2H_3Cl, welchem bei weiterer Einwirkung von Aetzkali nochmals Salzsäure entzogen wird, so dass Acetylen, C_2H_2 entsteht.

Das Aethylendibromid, $C_2H_4Br_2$, entsteht durch directe Vereinigung von Aethylen und Brom; es ist eine dem Chlorid

ähnliche Flüssigkeit, welche bei 129° siedet. Schwieriger vereinigt sich das Aethylen mit Jod; um das Aethylendijodid, $C_2H_4J_2$, darzustellen, muss man das Gas über erwärmtes Jod leiten oder die Einwirkung im Sonnenlichte vor sich gehen lassen. Das Jodid ist ein fester Körper, welcher in weissen Nadeln krystallisirt.

Aethylenalkohol oder Aethylglycol, $C_2H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ Silberacetat wirkt auf Aethylenjodid lebhaft ein, und es entsteht Aethylendiacetat, $C_2H_4\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases}$:

$$C_2H_4\begin{cases}J\\J\end{cases} + 2\begin{matrix}C_2H_3O\\Ag\end{matrix}\Big\}O = 2\begin{matrix}J\\Ag\end{matrix}\Big\} + C_2H_4\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases}$$

Dieser Aether wird durch Kochen mit Baryt oder Kalilösung zersetzt, und es entsteht der Aethylenalkohol, eine farblose, etwas zähe Flüssigkeit, welche süss schmeckt und sich in allen Verhältnissen mit Wasser und Alkohol mischt. Der Aethylenalkohol hat bei 0° das specifische Gewicht 1,125 und siedet bei 197,5°; er ist leicht oxidirbar; bringt man die wässerige Lösung mit Platinschwarz zusammen, so entsteht Glycolsäure:

$$\begin{cases}CH_2OH\\CH_2OH\end{cases} + O_2 = H_2O + \begin{cases}CH_2OH\\COOH\end{cases}$$

Dieselbe Verbindung entsteht durch Einwirkung von schwacher Salpetersäure in der Kälte; beim Erwärmen wird Oxalsäure gebildet:

$$\begin{cases}CH_2OH\\CH_2OH\end{cases} + 2\,O_2 = 2\,H_2O + \begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$$

Wie man sieht, sind diese Reactionen genau analog der Bildung von Essigsäure aus Alkohol; aber während der Alkohol des einwerthigen Aethyls nur eine einbasische Säure liefert, giebt der zweiwerthige Aethylenalkohol eine einbasische und eine zweibasische Säure. Auch der Aldehyd der Oxalsäure, das Glyoxal, $C_2H_2O_2$, ist bekannt, welche aus dem Glycol durch Austritt von vier Atomen Wasserstoff entsteht. Natrium wirkt auf Glycol leicht ein, wobei der Wasserstoff des Hydroxyls durch das Metall ersetzt wird und man die Verbindungen

$$C_2H_4\begin{cases}OH\\ONa\end{cases} \text{ und } C_2H_4\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases}$$

erhält. Durch Einwirkung eines Alkoholjodids erhält man daraus die Aether des Glycols, z. B. Diäthylglycol, $C_2H_4\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$

$$\left.\begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix}\right\} + (NHO_3)_2 = \left.\begin{matrix} CH_2OH \\ COOH \end{matrix}\right\} + (H_2O)_2 + N_2O_3.$$

$$\left.\begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix}\right\} + (NHO_3)_4 = \left.\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}\right\} + (H_2O)_4 + (N_2O_3)_2$$

$= \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_4 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O_2$. Diese Substanz ist isomer mit Acetal (s. S. 283), welches sich vom Aldehyd ableitet. Wird Glycol mit Salzsäure erhitzt, so wird ein Hydroxyl durch Chlor ersetzt, und man erhält das Aethylenchlorhydrin, $C_2H_4 \left\{\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}\right.$. Dieselbe Verbindung bildet sich durch directe Vereinigung von Aethylen mit unterchloriger Säure:

$$C_2H_4 \left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} = H_2O + C_2H_4 \left\{\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}\right.$$

$$C_2H_4 + \left.\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\right\} O = C_2H_4 \left\{\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}\right.$$

Erhitzt man dasselbe mit Phosphorpentachlorid, so erhält man Aethylendichlorid:

$$C_2H_4 \left\{\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}\right. + PCl_5 = C_2H_4 \left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right. + HCl + POCl_3.$$

Wie man sieht, verhält sich das Glycol dem Aethylalkohol völlig analog, unterscheidet sich aber dadurch von demselben, dass es als Verbindung eines zweiwerthigen Radicals, zwe Chloride, zwei Aether derselben Säure u. s. w. bildet.

So kennen wir zwei Acetate:

Glycolmonacetat	Glycoldiacetat
$C_2H_4 \left\{\begin{matrix} OC_2H_3O \\ OH \end{matrix}\right.$	$C_2H_4 \left\{\begin{matrix} OC_2H_3O \\ OC_2H_3O \end{matrix}\right.$

und zwei Aethyläther:

Monäthylglycol	Diäthylglycol
$C_2H_4 \left\{\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OH \end{matrix}\right.$	$C_2H_4 \left\{\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right.$

Aethylenoxid, C_2H_4O. Aetzkali wirkt heftig auf Aethylenchlorhydrin ein, es entzieht demselben die Elemente der Salzsäure und bildet Aethylenoxid:

$$C_2H_4 \left\{\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}\right. + KOH = KCl + H_2O + C_2H_4O.$$

Dasselbe ist eine farblose, bei 13,5° siedende Flüssigkeit, welche sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischt. Diese Verbindung ist stark basisch und verbindet sich direct mit Säuren zu einem Glycoläther, z. B.:

$$C_2H_4O + HCl = C_2H_4 \left\{\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}\right.$$

$$C_2H_4O + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O = C_2H_4 \left\{\begin{matrix} OC_2H_3O \\ OH \end{matrix}\right.$$

Aus den Lösungen vieler Metallsalze fällt es Hydroxide, z. B.

$$2\,C_2H_4O + CuCl_2 + (H_2O)_2 = 2\,C_2H_4\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + CuH_2O_2.$$

Auch mit Ammoniak und den Aminen verbindet es sich direct und bildet eine Reihe von Verbindungen, welche alle stark basische Eigenschaften haben. Ferner vereinigt es sich mit Wasser zu Glycol und mit Glycol selbst, wobei Polyäthylenglycole entstehen, wie:

$$C_2H_4O + C_2H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} = \begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\begin{cases}OH\\O\\OH\end{cases} \text{ Diäthylenalkohol,}$$

$$C_2H_4O + \begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\begin{cases}OH\\O\\OH\end{cases} = \begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\begin{cases}OH\\O\\O\\OH\end{cases} \text{ Triäthylenalkohol u. s. w.}$$

Das Aethylenoxid ist isomer mit Aldehyd, und wie dieses verbindet es sich mit Wasser und erzeugt Aethylalkohol. Schon früher wurde erwähnt, dass man im Aldehyd ein zweiwerthiges Radical, das Aethyliden, annehmen kann, welches isomer mit Aethylen ist. Der Unterschied zwischen diesen zwei Reihen ist leicht einzusehen; im Aethylen sind mit jedem Kohlenstoffatome zwei Atome Wasserstoff; im Aethyliden ist ein Kohlenstoffatom mit einem, das andere mit drei Wasserstoffatomen vereinigt, und wir haben daher folgende zwei isomere Reihen:

Aethylidenreihe		Aethylenreihe	
Aldehyd	$\begin{cases}CH_3\\CHO\end{cases}$	Aethylenoxid . .	$\begin{cases}CH_2\\CH_2\end{cases}O$
Aethylidenchlorid .	$\begin{cases}CH_3\\CHCl_2\end{cases}$	Aethylenchlorid .	$\begin{cases}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{cases}$
Acetal	$\begin{cases}CH_3\\CH\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}\end{cases}$	Diäthylglycol . .	$\begin{cases}CH_2OC_2H_5\\CH_2OC_2H_5\end{cases}$

Die Verbindungen des Aethylens mit den Elementen der Stickstoffgruppe sind sehr zahlreich; das zweiwerthige Aethylen ersetzt 2 Atome Wasserstoff in 2 Molecülen Ammoniak oder den Aminen der Alkoholradicale und erzeugt so primäre, secundäre und tertiäre Diamine und Ammoniumverbindungen, ganz entsprechend wie das Aethyl. Die Aethylendiamine sind flüchtige Basen, die man durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylendibromid erhält. Man kennt ferner Phosphor- und Arsenbasen des Aethylens.

$$C_2H_4O + NH_3 = C_2H_4 \left.\begin{matrix} O \\ NH_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

$$C_2H_4O + H_2O = C_2H_4 \left\{\begin{matrix} OH \\ OH. \end{matrix}\right.$$

$$C_2H_4O + 2H = C_2 \left.\begin{matrix} H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

$$C_2H_2Br_2 + 2(NH_3) = N_2 \left\{\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right. + 2(HBr)$$

Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_nH_{2n}+2$.

Diese Kohlenwasserstoffe bilden sich dem Aethylen ganz analog:

1. Aus den einwerthigen Alkoholen, welchen man durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Zinkchlorid die Elemente des Wassers entzieht, z. B.:

$$C_5H_{12}O - H_2O = C_5H_{10}$$

2. Aus den einwerthigen Chloriden, Jodiden u. s. w. durch Austritt von Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff u. s. w.:

$$C_6H_{13}J + KOH = C_6H_{12} + KJ + H_2O$$

Die secundären und tertiären Verbindungen sind besonders zu diesen Zersetzungen geneigt.

3. Bei der trocknen Destillation vieler organischer Substanzen; sie bilden daher einen Hauptbestandtheil des Steinkohlen- und Holztheers. Ein jeder dieser Kohlenwasserstoffe vereinigt sich wie das Aethylen direct mit den Elementen der Chlorgruppe; ein jeder bildet ein Glycol oder zweiwerthigen Alkohol:

Sie gehen ebenfalls directe Verbindung mit den Wasserstoffsäuren ein; während aber Aethylen in diesem Falle primäre Verbindungen giebt, erhält man aus den anderen Kohlenwasserstoffen secundäre oder auch tertiäre Chloride, Jodide u. s. w. Die Ursache, warum bei der Addition dieser Säure keine primäre Verbindungen entstehen, ist einfach die, dass von den zwei freien Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs die eine sich am einen Endgliede der Atomkette, und die zweite am nächsten Kohlenstoffatome befindet:

$$\underset{\text{Propylen}}{\begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH \\ CH_2 \end{Bmatrix}} + \begin{Bmatrix} J \\ H \end{Bmatrix} = \underset{\text{Secundäres Propyljodid}}{\begin{Bmatrix} CH_3 \\ CHJ \\ CH_3 \end{Bmatrix}}$$

$$\underset{\text{Amylen}}{\begin{Bmatrix} CH(CH_3)_2 \\ CH \\ CH_2 \end{Bmatrix}} + \begin{Bmatrix} Cl \\ H \end{Bmatrix} = \underset{\text{Secundäres Amylchlorid}}{\begin{Bmatrix} CH(CH_3)_2 \\ CHCl \\ CH_3 \end{Bmatrix}}$$

Aus demselben Grunde geben die Glycole mit Ausnahme von Aethylglycol bei der Oxidation nur eine einbasische Säure.

$$\begin{matrix}\text{Propylglycol} & & \text{Milchsäure} \\ \begin{cases}CH_3\\CHOH\\CH_2OH\end{cases} + O_2 & = & \begin{cases}CH_3\\CHOH\\CO_2H\end{cases} + H_2O\end{matrix}$$

Die Glycole bilden wie Aethylalkohol zwei Reihen von Aether und ein Chlorhydrin, welches mit Aetzkali das betreffende Oxid giebt. Diese Oxide verbinden sich mit Wasserstoff im Entstehungszustande zu secundären Alkoholen und die Alkohole selbst werden von Jodwasserstoff in secundäre Jodide übergeführt:

$$\text{Propylglycol}$$
$$\begin{cases}CH_3\\CHOH\\CH_2OH\end{cases} + 3\begin{cases}J\\H\end{cases} = \begin{cases}CH_3\\CHJ\\CH_3\end{cases} + H_2O + J_2$$

Der Theorie nach können bei diesem Kohlenwasserstoff eine grosse Anzahl von Isomerien auftreten; dieselben sind aber noch wenig untersucht. So kennt man zwei Butylene C_4H_8, welche den zwei isomeren C_4H_{10} (s. Seite 290) entsprechen:

$$\begin{cases}CH_3\\CH_2\\CH\\CH_2\end{cases} \qquad C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_2\end{cases}$$

Das erste dieser Butylene entsteht aus dem secundären Butylalkohol; es siedet bei $+ 3^0$ und verbindet sich mit Jodwasserstoff wieder zu secundärem Butyljodid. Das zweite Butylen, welches bei $- 7^0$ kocht, leitet sich vom tertiären Butylalkohol ab und giebt durch Vereinigung mit Jodwasserstoff wieder das tertiäre Jodid. Mit unterchloriger Säure verbindet es sich zu einem Chlorhydrin, welches durch Wasserstoff im Entstehungszustande in Gährungsbutylalkohol verwandelt wird:

$$\begin{array}{ccccc} CH_3CH_3 & & CH_3CH_3 & & \\ \vee & & \vee & & \\ CCl & + H_2 = & CH & + HCl \\ | & & | & & \\ CH_2OH & & CH_2OH & & \end{array}$$

Die genauer bekannten Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} sind folgende:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \\ H \\ OH \end{matrix}\right\} C - H_2O = C\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH \\ CH_2 \end{matrix}\right. + H_2O.$$

$$\left.\begin{matrix} (CH_3)_3 \\ OH \end{matrix}\right\} C - H_2O = \left.\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right\} C + H_2O$$

$$\cancel{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}} \quad \cancel{\times\times\times\times} = \left.\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right\} C + CHO =$$

$$\cancel{CH_2 OH} \quad \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ CC \\ CH_2 \; OH \end{matrix}$$