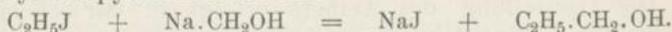


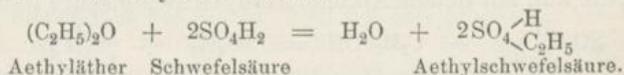
Die Konstitution der Aether folgt besonders aus der zweiten Bildungsweise, die zugleich beweisend dafür ist, dass in den Natriumalkoholaten das Natrium für Hydroxylwasserstoff eingetreten ist. Wäre dies nicht der Fall, sondern träte das Natrium für Wasserstoff an Kohlenstoff ein, so besäße beispielsweise das Natriummethylat die Formel $\text{Na-CH}_2\text{.OH}$ und müsste mit Jodäthyl Propylalkohol liefern:



Tatsächlich entsteht aber bei der Reaktion Methyläthyläther, der zwar dieselbe empirische Formel hat, wie der Propylalkohol, aber nicht die Eigenschaften des Alkohols aufweist:



Die Aether sind neutrale, flüchtige, in Wasser wenig lösliche, in chemischer Beziehung ziemlich indifferente Stoffe. Die niedrigsten Glieder sind Gase, dann folgen Flüssigkeiten, die höchsten sind feste Körper. Die Siedepunkte liegen niedriger als die der entsprechenden Alkohole. Mit konzentrierter Schwefelsäure liefern sie Alkylschwefelsäuren:



Methyläther, $\text{CH}_3\text{.O.CH}_3$, ein farbloses Gas, verdichtet sich gegen -23° zu einer Flüssigkeit.

Methyläthyläther, $\text{CH}_3\text{.O.C}_2\text{H}_5$, siedet bei $+11^\circ \text{C.}$ und ist als Anaestheticum empfohlen.

Aethyläther, $\text{C}_2\text{H}_5\text{.O.C}_2\text{H}_5$, siedet bei 35° .

n-Propylmethyläther, $\text{C}_3\text{H}_7\text{.O.CH}_3$, siedet bei 37° .

n-Propyläther, $\text{C}_3\text{H}_7\text{.O.C}_3\text{H}_7$, siedet bei 86° .

Isopropyläther, $\text{C}_3\text{H}_7\text{.O.C}_3\text{H}_7$, siedet bei 61° .

n-Butyläther, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{.O.(CH}_2)_3\text{.CH}_3$, siedet bei $140-141^\circ$.

Isobutyläther, $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{.O.(CH}_2)_2(\text{CH}_3)_2$, siedet bei 122° .

Isoamyläther, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{.O.C}_5\text{H}_{11}$, siedet bei 176° .

Cetyläther, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{.O.C}_{16}\text{H}_{33}$, siedet gegen 300° und schmilzt bei 55° .

Aethyläther, Aether, $\text{C}_2\text{H}_5\text{.O.C}_2\text{H}_5$.

Molekulargewicht = 74,1.

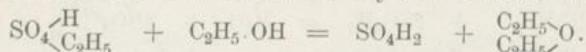
Geschichtliches. Aether wurde 1540 von *Valerius Cordus* durch Destillation von Alkohol und Schwefelsäure entdeckt. Die Methode geriet jedoch in Vergessenheit und wurde 1730 von *Frobenius* von Neuem aufgefunden. Man hielt anfänglich den Aether für ein Schwefelsäurederivat und nannte ihn daher *Schwefeläther*, *Aether sulfuricus*. 1800 zeigte *Valentin Rose*, dass der Aether keinen Schwefel enthält. 1850 lehrte *Williamson* die Darstellung des Aethers aus Jodäthyl und Natriumalkoholat und bewies damit

die Richtigkeit des 1842 von *Gerhardt* aufgestellten Satzes, dass das Aethermolekül doppelt soviel Kohlenstoffatome enthalte, wie der Alkohol, was bis dahin bezweifelt worden war, weil der Siedepunkt des Aethers erheblich niedriger liegt, als der des Alkohols. *Williamson* klärte auch die Bildung des Aethers aus Schwefelsäure und Alkohol auf. Die anästhetisierende Wirkung der Aetherdämpfe beim Einatmen beobachtete 1842 *Charles Jackson* in Boston. Seit 1846 wird er nach *Mortons* Vorgang zu Narkosen bei chirurgischen Eingriffen verwendet.

Die Darstellung des Aethers erfolgt in der chemischen Grosstechnik. Ein Gemisch von 9 T. Schwefelsäure und 5 T. Alkohol von 96^o/₁₀ wird auf 140—145^o erhitzt. Man lässt dann Alkohol zufließen, derart, dass das Sieden nicht unterbrochen wird und etwa soviel Alkohol nachfließt, wie Aether überdestilliert. Man benutzt also die oben unter 1, S. 92 angegebene Bildungsweise. Aus Alkohol und Schwefelsäure entsteht, wenn auch nie vollständig, Aethylschwefelsäure:

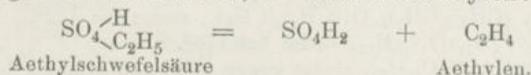


Die heisse Aethylschwefelsäure reagiert mit dem zufließenden Alkohol unter Bildung von Aether und Rückbildung von Schwefelsäure, die nun mit neuem Alkohol Aethylschwefelsäure liefern kann:



Wenn es trotzdem praktisch nicht gelingt, mit einer gegebenen Menge Schwefelsäure eine beliebige Menge Alkohol in Aether zu verwandeln, so liegt das daran, dass bei dem Prozesse der Aetherbildung Wasser entsteht, das nur zum Teil überdestilliert, zum Teil aber sich der Schwefelsäure beimischt. Da Wasser die Aethylschwefelsäure verseift, werden die Chancen für die Neubildung der Aethylschwefelsäure immer kleiner, je weiter die Aetherbildung, und damit die Verdünnung der Schwefelsäure vorschreitet.

Mangelt es an Alkohol, so entsteht Aethylen:



Das Aethylen polymerisiert im status nascens zum Teil in festes *Aetherin* und flüssiges *Aetherol*. Daneben entstehen Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd, Schwefligsäureäthylester und Schwefelsäureäthylester. Ein Gemisch dieser Stoffe ist das bei der Rektifikation des Aethers abfallende *schwere Weinöl*.

Das Destillat besteht aus zwei Schichten. Der von der unteren wässrigen Schicht abgehobene Aether ist mit Wasser, Alkohol, schwefliger Säure und den anderen oben genannten Stoffen verunreinigt. Man lässt ihn mehrere Tage mit gebranntem Kalk stehen, der das Wasser, die schweflige Säure und den

grössten Teil des Alkohols bindet. Dann unterwirft man den Aether der fraktionierten Destillation aus Kolonnenapparaten, die ähnlich den bei der Alkoholrektifikation gebrauchten gebaut sind.

Beim Arbeiten im Kleinen muss der Aether zur Entfernung des Alkohols wiederholt mit kleinen Mengen Wasser ausgeschüttelt werden. Dann trocknet man ihn mit geschmolzenem Chlorcalcium und rektifiziert ihn.

In ganz wasserfreiem Zustande erhält man den Aether, wenn man Natrium in Drahtform in ihn hineinpresst und nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung unter Abschluss der Luftfeuchtigkeit destilliert. Auf diese Weise wird der *Narkoseäther* hergestellt.

Aether ist eine klare, farblose, leicht bewegliche, eigentümlich riechende und schmeckende, leicht flüchtige Flüssigkeit, welche in jedem Verhältnis mit Weingeist und fetten Oelen mischbar ist. In Wasser ist Aether wenig löslich. 1 Vol. Aether löst sich bei 25° in 11,1 Vol. Wasser. Umgekehrt vermag der Aether bei 12° zwei Volumprocente Wasser zu lösen.

Der Siedepunkt des Aethers liegt bei 35°, er schmilzt bei -113°. Sein spez. Gewicht beträgt 0,720 bei 15°. Da die *Dämpfe des Aethers sehr brennbar* sind und *mit Luft ein explosibles Gemisch* geben, muss man mit Aether *vorsichtig* umgehen. Aether brennt mit leuchtender Flamme. Beim Verdunsten von Aether entsteht starke Abkühlung. Ein Kolben, in dem sich Aether befindet, bedeckt sich aussen mit einer Schicht Eis, wenn man durch Einleiten eines kräftigen Luftstromes das Verdunsten des Aethers befördert.

Hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers auf Filtrierpapier ein Geruch, so kann dies von der Anwendung fuselhaltigen Alkohols herühren. Lässt man 5 cc Aether in einer Glasschale bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so verbleibt ein feuchter Beschlag, der blaues Lakmuspapier nicht röten soll — neutrale Reaktion des Aethers. In erbsengrosse Stücke gestossenes Kaliumhydroxyd soll sich, wenn es nach dem Zerkleinern in einer verschlossenen Flasche sogleich mit Aether übergossen, und die Mischung vor Licht geschützt wird, innerhalb einer halben Stunde nicht gelblich färben. 10 cc Aether sollen, mit 1 cc Kaliumjodidlösung in einem völlig gefüllten, geschlossenen Glasstöpselglase häufig geschüttelt und vor Licht geschützt, innerhalb einer Stunde eine Färbung nicht annehmen. Diese Reaktionen würden durch Hexaoxymethylenhyperoxyd $(\text{CH}_2\text{O})_6\text{O}_3$, Vinylalkohol $\text{C}_2\text{H}_3\text{OH}$, Vinyläther $(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{O}$, Wasserstoffsperoxyd, ausgelöst werden können, Stoffe, welche bei längerer Einwirkung von Luft und Licht auf Aether in diesem sich bilden.

Die Anwesenheit von mehr als Spuren Wasser und Alkohol ist schon durch das spez. Gewicht zu erkennen.

Narkoseäther, Aether pro narcosi, besitzt dieselben Eigenschaften wie Aether, es ist ein reiner, mit Natrium getrockneter Aether. Die Prüfung ist ebenso, wie oben, auszuführen, nur ist die Kaliumhydroxydprobe auf sechs Stunden auszudehnen und sind bei der Prüfung auf Neutralität 20 cc zu verdunsten. Der dabei verbleibende feuchte Beschlag soll das blaue Lakmuspapier weder bleichen noch röten.

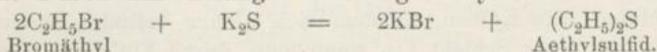
Narkoseäther soll in braunen, ganz gefüllten und gut verschlossenen Flaschen von 150 cc Inhalt an einem kühlen, vor Licht geschützten Orte aufbewahrt werden.

Aetherweingeist, Spiritus aethereus, Hoffmannstropfen, sind ein Gemisch aus 1 T. Aether und 3 T. Weingeist. Aetherweingeist ist klar, farblos, neutral, völlig flüchtig und besitzt das spez. Gewicht 0,805—0,809. Beim Schütteln mit dem gleichen Volumen Kaliumacetatlösung in einem abgetheilten Glase soll sich $\frac{1}{2}$ Raumteil ätherische Flüssigkeit absondern. Mit Aetherweingeist getränktes Filtrierpapier soll nach dem Verdunsten des Aetherweingeistes geruchlos sein.

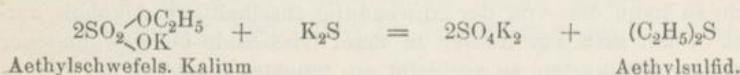
Thioäther, Sulfäther, Alkylsulfide.

Die Thioäther entstehen, entsprechend den Bildungsweisen der Aether:

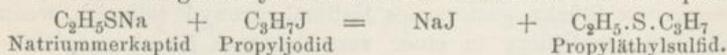
1. Durch Einwirkung von Halogenalkyl auf Kaliumsulfid:



2. Durch Destillation von ätherschwefelsauren Salzen mit Kaliumsulfid:



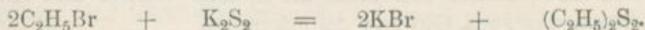
3. Aus Halogenalkyl und Kalium- oder Natriummerkaptiden:



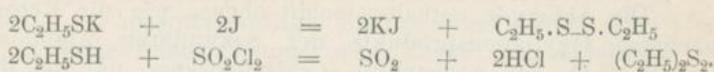
Die Thioäther sind neutrale, farblose, flüchtige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeiten, die im unreinen Zustand unangenehm, rein dagegen ätherisch riechen.

Methylsulfid, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, siedet bei $37,5^\circ$, **Äthylsulfid**, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$, bei 91° . **Cetylsulfid**, $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2\text{S}$, schmilzt bei 57° .

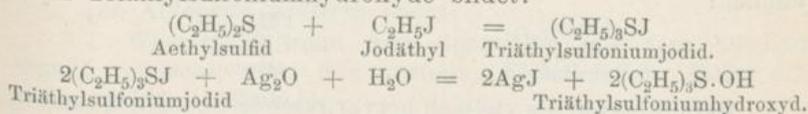
Alkyldisulfide entstehen wie die Thioäther durch Destillation von Halogenalkyl oder ätherschwefelsauren Salzen mit Kaliumdisulfid:



Sie entstehen ferner durch Einwirkung von Jod oder Schwefelsäure auf Mercaptide und von Sulfurylchlorid auf Mercaptane:



Mit Halogenalkylen addieren die Thioäther zu Trialkylsulfoniumjodiden, aus denen feuchtes Silberoxyd die stark alkalischen Trialkylsulfoniumhydroxyde bildet:



Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefern die Sulfide Sulfoxyde, z. B. Aethylsulfoxyd, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}$, und weiter Sulfone, z. B. Aethylsulfon, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_2$.

F. Aldehyde, $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$, oder $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}$.

Die Aldehyde sind die ersten Oxydationsprodukte der primären Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$, von denen sie sich in der empirischen Formel mithin durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheiden. Dieser Tatsache verdanken sie den Namen, von Alkohol *dehydrogenatus*.

Bei der Oxydation eines primären Alkohols $\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ werden der primären Alkoholgruppe $\text{—CH}_2\text{OH}$ zwei Wasserstoffatome in Form von Wasser entzogen und es entsteht die Aldehydgruppe $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$. Wir können also die Aldehyde auch auffassen als Abkömmlinge der Kohlenwasserstoffe, z. B. $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, in denen ein Wasserstoffatom durch die Aldehydgruppe CHO ersetzt ist: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot\text{CHO}$.

Dass der Austritt der beiden Wasserstoffatome bei der Oxydation der primären Alkohole zu Aldehyden aus der Gruppe $\text{—CH}_2\cdot\text{OH}$ erfolgt und dass die Aldehydgruppe $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ konstituiert ist, also den Sauerstoff doppelt an Kohlenstoff gebunden enthält, folgt daraus, dass:

1. bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid *zwei* Chloratome für das Sauerstoffatom des Aldehyds eintreten: $\text{CH}_3\text{—CHO}$ liefert $\text{CH}_3\text{—CHCl}_2$,
2. bei der Reduktion der Säurechloride die Aldehyde gebildet werden: n-Butylchlorid, $\text{C}_3\text{H}_7\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$, liefert Butyraldehyd, $\text{C}_3\text{H}_7\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$,
3. bei der Oxydation des Aldehyds eine Säure entsteht, welche dasselbe Alkoholradikal enthält, wie der Ausgangsalkohol: $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ liefert