

WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

L. inw. _____

~~26~~

hen

Chemie
der
Kohlenstoffverbindungen

I

Aliphatische Verbindungen

Erster Teil

von

Dr. Hugo Bauer

Paul Danneberg
Sammlung Göschen

1910

Chemie

der

Kohlenstoffverbindungen

I

Aliphatische Verbindungen

Erster Teil

Von

Dr. Hugo Bauer

Assistent am chemischen Laboratorium
der kgl. Technischen Hochschule Stuttgart

Leipzig

G. J. Göschen'sche Verlagshandlung

1904

Po/8/15

I 301465

Alle Rechte, insbesondere das Übersetzungsrecht,
von der Verlagshandlung vorbehalten.

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA
KRAKÓW

~~I 26~~

Spamersche Buchdruckerei, Leipzig.

Akc. Nr. _____

BPK - B - 1/2017

~~10~~ 50

Inhalt.

	Seite
Chemie der Kohlenstoffverbindungen	7
Kohlenwasserstoffe	10
A. Gesättigte Kohlenwasserstoffe	13
B. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	23
I. Äthylenreihe	23
II. Acetylenreihe	31
Halogenalkyle	35
A. Gesättigte Halogenalkyle	36
I. Monohalogenüre	36
II. Polyhalogenverbindungen	42
B. Ungesättigte Halogenalkyle	45
Alkohole	48
Einwertige gesättigte Alkohole	50
Einwertige ungesättigte Alkohole	65
Mehrwertige gesättigte Alkohole	67
Zweiwertige gesättigte Alkohole	67
Dreiwertige gesättigte Alkohole	70
Thioalkohole	74
Äther	76
Thioäther	80
Ester	83
Sulfosäuren	93

	Seite
Nitroverbindungen	94
Amine	98
Monamine	101
Diamine	109
Phosphine	112
Arsine	115
Metallorganische Verbindungen	117
Aldehyde und Ketone	119
A. Aldehyde	121
Ungesättigte Aldehyde	131
Halogensubstituierte Aldehyde	132
Oxyaldehyde.	134
Dialdehyde	135
B. Ketone	135
Ungesättigte Ketone	148
Oxyketone	149
Diketone	149

Literaturübersicht.

- R. Anschütz. V. v. Richters Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie. I. Band. Chemie der Fettkörper, Bonn 1900. 2. Band. Carbocyclische und Heterocyclische Verbindungen, Bonn 1901.
- A. Beruthsen. Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie, Braunschweig 1899.
- Meyer und Jakobsen. Lehrbuch der organischen Chemie, Leipzig, 1893/1896.

Gegen Ende des 18. Jahrhunderts fand Lavoisier, daß bei der Verbrennung derjenigen Stoffe, welche im Pflanzen- und Tierreiche vorkommen und bis dahin im Gegensatz zu den Mineralien organische Verbindungen genannt wurden, stets Kohlensäure und Wasser entsteht. Durch seine Untersuchungen konnte er nachweisen, daß alle diese Stoffe, welche doch eine so große Mannigfaltigkeit in ihren Eigenschaften aufweisen, als gemeinsamen Bestandteil den Kohlenstoff besitzen. Als weitere Bestandteile haben sich in diesen Stoffen neben Kohlenstoff Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und die Halogene nachweisen lassen.

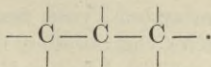
Nachdem es dann im Jahre 1828 Wöhler gelungen war, den Harnstoff, das Endprodukt der Umwandlungen der Eiweißkörper im menschlichen Körper, auf synthetischem Wege herzustellen, bald darauf Kolbe die Synthese der Essigsäure gelang und im Anschluß daran immer mehr organische Stoffe künstlich aufgebaut wurden, war auch die Ansicht unhaltbar, daß die Bildung dieser organischen Stoffe an eine besondere Lebenskraft, vis vitalis, gebunden sei.

Die Einteilung der Chemie in eine anorganische Chemie oder Mineralchemie und in eine organische Chemie oder Chemie der Kohlenstoffverbindungen ist deshalb eine rein willkürliche. Daß sie auch heute noch allgemein beibehalten wird, beruht einzig und allein auf Zweckmäßigkeitgründen.

Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Der Kohlenstoff tritt mit wenigen Ausnahmen, zu welchen vor allem das Kohlenoxyd gehört, ^{vier} ~~ein~~wertig auf, d. h. er besitzt vier Valenzen, welche durch andere Elemente oder Elementgruppen gebunden werden können. Von den Verbindungen des Kohlenstoffs wird das Kohlenoxyd (CO), das Kohlendioxyd (CO₂) und der Schwefelkohlenstoff (CS₂) in der anorganischen Chemie behandelt. Alle anderen werden in diesem Buche besprochen.

Die Möglichkeit zur Bildung der enormen Anzahl von Kohlenstoffverbindungen, welche wir heute kennen, ist nur dadurch gegeben, daß sich die einzelnen Kohlenstoffatome auch untereinander verbinden können. Auf diese Weise entstehen sog. Kohlenstoffketten; z. B.:

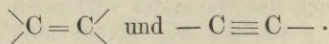


Die Verkettung der Kohlenstoffatome untereinander bietet einen weiteren Fall der Vielseitigkeit. In dem erwähnten Beispiele sind die Kohlenstoffatome mit je einer Valenz untereinander gebunden, während die

übrigen Valenzen durch andere Elemente oder Elementgruppen gesättigt werden.

Diese hier benutzte sinnbildliche Veranschaulichung der Kohlenstoffvalenzen mit Strichen und die daraus sich ergebende Formulierung der solche Kohlenstoffbindung enenthaltenden Verbindungen fassen wir unter dem Namen „Strukturformeln“ zusammen. Mit Hilfe dieser Strukturformeln ist man imstande, die verschiedenartigsten Eigenschaften dieser Verbindungen bildlich zu veranschaulichen, aber auch nur zu veranschaulichen. Es ist deshalb besonders zu betonen, daß die Strukturformel einzig und allein als Gedächtnishilfsmittel dient und nie den tatsächlichen Molekülbau ausdrücken kann. Wenn man daher sagt, eine Verbindung besitzt die und die Strukturformel, so ist dies reiner Sprachgebrauch, und es mehren sich die Fälle immer mehr, in denen man mit Hilfe dieser Strukturformeln nicht alle Eigenschaften der betreffenden Verbindungen ausdrücken kann.

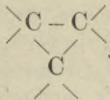
Außer dieser Verkettung mehrerer Kohlenstoffatome mit je einer Valenz ist auch eine Verkettung mit je zwei oder drei Valenzen zwischen je zwei Kohlenstoffatomen möglich; z. B.:



Verbindungen vom ersten Typus nennt man gesättigte Verbindungen, solche vom zweiten Typus ungesättigte.

Neben der oben beschriebenen kettenförmigen Verknüpfung der Kohlenstoffatome ist die weitere Möglichkeit vorhanden, daß die beiden Kohlenstoffatome am Ende einer solchen Kette oder die sog. endständigen Kohlenstoffatome ebenfalls untereinander ge-

bunden sind; es entsteht auf diese Weise eine ringförmige Verkettung; z. B.:



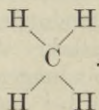
Wir werden später sehen, daß die physikalischen und chemischen Eigenschaften derjenigen Verbindungen, welchen eine Kohlenstoffkette mit endständigen Kohlenstoffatomen, d. h. eine offene Kohlenstoffkette, zu Grunde liegt, in ganz charakteristischer Weise von denen derjenigen Verbindungen abweichen, welche eine ringförmige Verkettung enthalten. Dieser Unterschied in der Reaktionsfähigkeit beider Gruppen führt auch zu der Einteilung der Chemie der Kohlenstoffverbindungen in Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette und in solche mit ringförmiger Anordnung der Kohlenstoffatome. Erstere werden auch aliphatische Verbindungen oder Fettkörper genannt, weil zu ihnen vor allem die Fette gehören, letztere werden cyklische oder aromatische Verbindungen genannt, weil die meisten derselben ein starkes Aroma besitzen.

Als einfachste Verbindungen des Kohlenstoffs kann man diejenigen ansehen, bei denen die freien Valenzen der Kohlenstoffatome durch Wasserstoff abgesättigt sind, also die Kohlenwasserstoffe. Aus den Kohlenwasserstoffen lassen sich alle anderen Verbindungen schematisch ableiten dadurch, daß man annimmt, die Wasserstoffatome derselben seien durch andere Elemente oder Elementgruppen ersetzt. Einen derartigen Ersatz von Elementen durch andere Elemente oder Elementgruppen bei Kohlenstoffverbindungen nennt man Substitution. Ein Beispiel Methan CH_4 — Methylchlorid

CH_3Cl . Es ist also ein Wasserstoff des Methans durch Chlor ersetzt. Im Methylchlorid läßt sich dann das Chlor durch jedes andere einwertige Element, z. B. Brom, Jod, oder durch einwertige Elementgruppen wie NO_2 (Nitrogruppe), NH_2 (Aminogruppe), OH (Hydroxylgruppe) ersetzen. Es entstehen auf diese Weise CH_3NO_2 Nitromethan, CH_3NH_2 Methylamin, CH_3OH Methylalkohol. Bei allen diesen Derivaten des Methans bleibt der Rest CH_3 stets unverändert und man nennt ihn ein Radikal oder eine Alkylgruppe. Derartige Radikale gibt es in der Chemie der Kohlenstoffverbindungen sehr viele, wie wir im Laufe der weiteren Betrachtungen sehen werden.

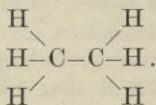
Kohlenwasserstoffe.

Sind die vier Valenzen eines Kohlenstoffatoms durch vier Wasserstoffatome abgesättigt, so entsteht die Verbindung



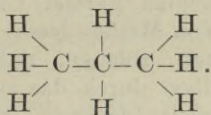
Es ist dies der einfachste Kohlenwasserstoff, das Methan.

Sind zwei Kohlenstoffatome mit je einer Valenz untereinander gebunden, so bleiben sechs Valenzen übrig, welche durch Wasserstoff abgesättigt werden können, es entsteht auf diese Weise das Äthan



Kohlenwasserstoffe.

Bei drei Kohlenstoffatomen sind es acht Valenzen, es entsteht das Propan



Wir können diese Kohlenwasserstoffe alle vom Methan ableiten, wenn wir uns der oben erwähnten Radikale bedienen. Es ist dann $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$, Äthan, ein Methan, in welchem ein Wasserstoff durch das Radikal CH_3 (Methyl genannt) ersetzt ist. Das Propan $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ kann man dann als ein Methan auffassen, in welchem ein Wasserstoff durch das sich vom Äthan ableitende Radikal C_2H_5 (Äthyl) ersetzt ist, oder als ein Äthan, in dem ein Wasserstoff durch das Radikal CH_3 ersetzt ist. Auf diese Weise lassen sich alle Kohlenwasserstoffe als Methanabkömmlinge bezeichnen.

Derartige Radikale, welche eine Valenz eines Kohlenstoffatoms zu sättigen vermögen, nennt man einwertige Radikale, da sie eben in stande sind, ein einwertiges Element, in diesem Falle Wasserstoff, zu vertreten.

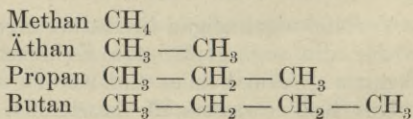
Diese Verbindungen zeigen die Bedingungen, welche wir oben für die sog. gesättigten Kohlenstoffverbindungen kennen gelernt haben, und werden demgemäß als gesättigte Kohlenwasserstoffe bezeichnet. Sie entsprechen der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Wendet man die Ansichten über ungesättigte Verbindungen ebenfalls auf die Kohlenwasserstoffe an, so erhält man als einfachsten ungesättigten Kohlenwasserstoff das Äthylen $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$. Auf diese Weise entstehen Kohlen-

wasserstoffe, welche zwei Atome Wasserstoff weniger enthalten als die gesättigten. Sie entsprechen demgemäß der allgemeinen Formel C_nH_{2n} und werden Olefine genannt. Von Methan lassen sich diese Kohlenwasserstoffe dadurch ableiten, daß man sich zwei Wasserstoffe desselben durch das zweiwertige Radikal CH_2 (Methylen) ersetzt denkt.

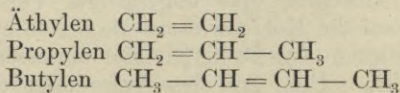
Auch die dritte Möglichkeit der Kohlenstoffverknüpfung läßt sich ohne weiteres auf die Kohlenwasserstoffe anwenden. Kohlenwasserstoffe dieser Art enthalten dann vier Wasserstoffatome weniger als die gesättigten Kohlenwasserstoffe. Sie entsprechen also der allgemeinen Formel C_nH_{2n-2} . Von Methan leiten sie sich dann derart ab, daß drei Wasserstoffe desselben durch das dreiwertige Radikal Methenyl oder Methin CH ersetzt werden; z. B. $CH_4 \rightarrow CH \equiv CH$. Sie werden auch nach ihrem einfachsten Repräsentanten, dem Acetylen, Acetylenkohlenwasserstoffe genannt.

Wir haben nun gesehen, daß man mit Hilfe dieser Radikale einzelne Reihen von Kohlenwasserstoffen aufbauen kann; man nennt solche „homologe Reihen“.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe



Olefine



Acetylenkohlenwasserstoffe

Acetylen	$\text{CH} \equiv \text{CH}$
Allylen	$\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$
Krotonylen	$\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
	usw.

Bei einer längeren Kette von Kohlenstoffatomen können sich derartige zweifache und dreifache Bindungen zweier Kohlenstoffatome untereinander wiederholen; z. B. Allen $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$ oder Diacetylen $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{CH}$. Es entstehen dann Kohlenwasserstoffe, welche der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$ und $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ entsprechen. Es existieren also von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen vier homologe Reihen, während die gesättigten nur in einer solchen Reihe vorkommen.

A. Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

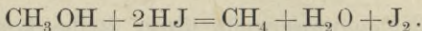
Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe kommen in der Natur sehr häufig vor. Die Anfangsglieder finden sich im amerikanischen Petroleum zum Teil als gasförmige Begleiter desselben, wie das Methan, zum Teil aber auch in demselben aufgelöst. Das Petroleum enthält auch noch eine reichliche Menge der höheren Kohlenwasserstoffe, welche durch fraktionierte Destillation aus demselben gewonnen werden können. Feste Kohlenwasserstoffe kommen als Ozokerit, Erdwachs vor. Sie bilden sich bei der trockenen Destillation von Holz, Braunkohle, bituminösem Schiefer etc.

Die synthetischen Methoden zu ihrer Herstellung lassen sich in drei Gruppen teilen, je nachdem das Ausgangsmaterial eine größere oder eine geringere

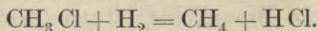
oder die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen besitzt wie der zu bildende Kohlenwasserstoff.

1. Aus Verbindungen mit gleicher Kohlenstoffatomzahl.

a) Durch sog. Rückwärtssubstitution von Substitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe. Von diesen kommen vor allem die Halogen- und Hydroxylsubstitutionsprodukte, letztere auch Alkohole genannt, in Betracht. Die Alkohole lassen sich entweder durch direkte Reduktion mit Hilfe von Jodwasserstoff im zugeschmolzenen Rohre in die Kohlenwasserstoffe überführen, oder dadurch, daß man sie zuerst in die Halogenverbindungen überführt und diese, wie nachher erörtert wird, weiter behandelt. Die direkte Bildung der Kohlenwasserstoffe aus den Alkoholen geht nach der Gleichung:

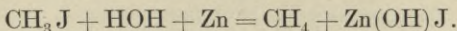


Die Rückwärtssubstitution der Halogenverbindungen beruht auf dem Bestreben, das Halogen zu entfernen und durch Wasserstoff zu ersetzen. Diese Entfernung des Halogens kann nur dadurch erfolgen, daß man es direkt mit Wasserstoff zu einer Halogenwasserstoffsäure vereinigt. Hierzu benützt man naszierenden Wasserstoff, welcher entweder aus Zink und Salzsäure oder aus Natrium und Alkohol erhalten werden kann:

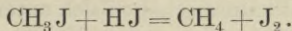


Sie kann ferner dadurch erreicht werden, daß man die Halogenverbindung bei Gegenwart von Wasser

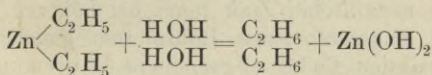
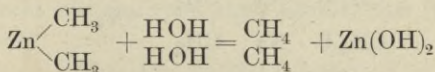
mit einem Metall zusammenbringt, mit dem das Halogen leicht eine Verbindung eingeht, z. B. mit Zink:



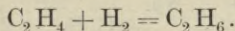
Bei den Jodverbindungen gelangt man auch durch Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor zum Ziele:



b) Durch Behandeln von Zinkalkylen mit Wasser. So liefert Zinkmethyl hierbei Methan, Zinkäthyl Äthan neben Zinkhydroxyd:

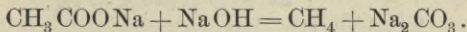


c) Durch Addition von Wasserstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe, eine Reaktion, auf welche wir später noch eingehender zu sprechen kommen werden:



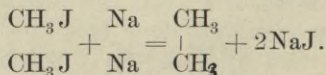
2. Aus Verbindungen mit höherem Kohlenstoffgehalt.

Die organischen Säuren spalten beim Erhitzen mit Natronkalk Kohlendioxyd ab und geben Kohlenwasserstoffe, welche ein Kohlenstoffatom weniger enthalten; so gibt Essigsäure, CH_3COOH , Methan, CH_4 :

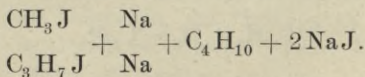


3. Aus Verbindungen mit geringerem Kohlenstoffgehalt.

Läßt man auf Jodalkyl in absolut-ätherischer Lösung metallisches Natrium einwirken, so wird dem Jodalkyl das Jod entzogen, da sich das Natrium mit demselben zu Jodnatrium verbindet. Die übrigbleibenden beiden Radikale vereinigen sich unter gegenseitiger Bindung und bilden dann einen Kohlenwasserstoff mit höherer Kohlenstoffatomzahl. Es ist dies die sog. Wurtzsche Synthese:

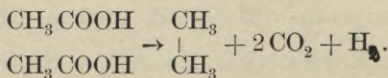


Auch metallisches Zink führt bei höherer Temperatur im eingeschlossenen Rohre zum gleichen Ziel. Diese Reaktion findet allgemeinere Verwendung dadurch, daß man auch zwei verschiedene Radikale zusammentreten lassen kann; z. B. Methyljodid, CH_3J , und Propyljodid, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{J}$:



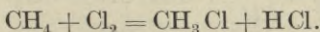
Es entsteht dann das Butan.

Außerdem lassen sich die Kohlenwasserstoffe auch durch Elektrolyse der organischen Säuren herstellen. Essigsäure, der Elektrolyse unterworfen, bildet neben Wasserstoff und Kohlendioxyd Äthan:



Diese Reaktion besitzt insofern Ähnlichkeit mit der vorhergehenden, als auch hier zwei Radikale zur Bildung eines Kohlenwasserstoffs zusammentreten.

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe zeichnen sich vor allem durch eine sehr geringe Reaktionsfähigkeit aus. Aus diesem Grunde werden sie auch vielfach als Paraffine bezeichnet. Sie besitzen in keiner Weise die Fähigkeit, Wasserstoff oder Halogen zu absorbieren. Rauchende Salpetersäure wirkt kaum auf sie ein; gegen Chromsäure und Kaliumpermanganat sind sie in der Kälte völlig indifferent, in der Hitze tritt Oxydation ein, dieselbe führt aber stets zu Kohlensäure. Halogen wirkt direkt substituierend unter Bildung von Halogenwasserstoff:



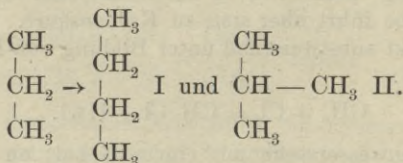
Die Kohlenwasserstoffe mit einem Gehalt an Kohlenstoff bis zu 4 Atomen sind Gase; diejenigen bis 15 oder 16 Kohlenstoffatomen sind bei gewöhnlicher Temperatur Flüssigkeiten, diejenigen mit mehr sind fest.

Methan CH_4	Schm. - P. — 186°	Siede-P. — 164°
Äthan C_2H_6	„ — 172°	„ — 84°
Propan C_3H_8	„ —	„ — 37°
Butan C_4H_{10}	—	„ + 1°
Pentan C_5H_{12}	—	„ + 3,7°
Hexan C_6H_{14}	—	„ + 69°
Tetradekan $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	„ + 4°	„ + 252°
Hexadekan $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	„ + 18°	„ + 287°
Eikosan $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	„ + 37°	„ + 205°
		bei 15 mm Druck
Hexakontan $\text{C}_{60}\text{H}_{122}$	„ + 101°	—

Leitet man die Kohlenwasserstoffe in der oben entwickelten Weise schematisch vom Methan ab, so bemerkt

man leicht, daß bei demjenigen Kohlenwasserstoff, welcher vier Kohlenstoffatome besitzt, die Verkettung derselben verschieden sein kann.

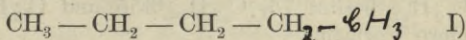
Das Propan $\overset{*}{\text{C}}\text{H}_3 - \overset{+}{\text{C}}\text{H}_2 - \overset{*}{\text{C}}\text{H}_3$ besitzt zwei verschiedenartig gebundene Kohlenstoffatome, zwei endständige und ein mittelständiges. — Die endständigen sind mit *, das mittelständige mit + bezeichnet. — Je nachdem nun im Propan das eine oder das andere mit der substituierenden Methylgruppe gebunden wird, entstehen zwei verschiedene Verbindungen:



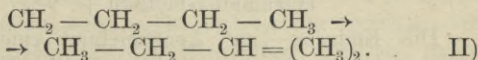
Beide Verbindungen besitzen die gleiche prozentische Zusammensetzung, sie entsprechen der empirischen Formel C_4H_{10} ; sie sind aber in zwei verschiedenen Formen bekannt. Es rührt dies eben von der verschiedenen Konstitution her und repräsentiert eine in der organischen Chemie häufig auftretende Erscheinung. Man nennt sie Isomerie und bezeichnet die beiden Formen als isomer.

Man nennt auch die Bindung der Kohlenstoffatome, welche der Forme II) entspricht, eine „einfache“ Kohlenstoffkette und die, welche der Formel I) entspricht, eine „verzweigte“. Alle Kohlenwasserstoffe, welche die Kohlenstoffatome in einfacher Kette enthalten, werden als normale Kohlenwasserstoffe bezeichnet, also beim Butan normales Butan $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$; die Kohlenwasserstoffe, welche eine verzweigte Kette

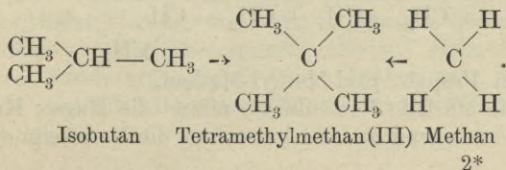
besitzen, erhalten die Vorsilbe „Iso“ — also Isobutan $(\text{CH}_3)_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$. Doch ist beim letzteren Falle auch eine andere Ableitung und deshalb auch eine andere Bezeichnung möglich und erlaubt. Man kann sich das Isobutan auch aus dem Methan derart abgeleitet vorstellen, daß drei Wasserstoffatome des Methans durch drei einwertige Methylgruppen ersetzt sind, es ist dann ein Trimethylmethan und kann auch so benannt werden. Bei dem nächsten Homologen, dem Pentan C_5H_{12} , liegt eine einfache Kohlenstoffkette im normalen Pentan vor.



Bei der verzweigten Kette sind zwei Möglichkeiten vorhanden: Entweder leitet sich der Kohlenwasserstoff vom normalen Butan derart ab, daß ein Wasserstoffatom eines mittelständigen Kohlenstoffatoms durch den Methylrest ersetzt wird:



Oder er leitet sich vom Isobutan dadurch ab, daß das Wasserstoffatom der CH-Gruppe durch Methyl ersetzt wird. Es entsteht dann ein Kohlenwasserstoff, welcher sich ebensogut wieder vom Methan ableiten läßt, in welchem alle vier Wasserstoffatome desselben durch vier Methylgruppen ersetzt sind:



Eine andere Ableitung vom Isobutan ist nicht möglich, da hierbei immer Pentan der Formel II) entsteht.

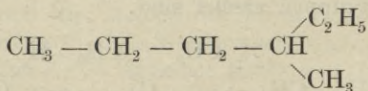
Das Pentan der Formel II) nennt man Isopentan, das der Formel III) Tetramethylmethan.

Wir haben schon gesehen, daß die Möglichkeit der Isomeriefälle, welche beim Butan zwei ist, beim Pentan schon auf drei gestiegen ist, und betrachten wir sie beim Hexan, so finden wir hier fünf. Mit der Vermehrung der Kohlenstoffatomzahl also steigt auch die Möglichkeit der Isomeriefälle, so existieren vom Heptan C_7H_{16} neun Isomere. Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{22}$ besitzt 75, $C_{12}H_{26}$ 355 und $C_{13}H_{28}$ 802 isomere Formen.

Bei diesen Isomeren ergibt sich in bezug auf den Siedepunkt die Regelmäßigkeit, daß die normale Verbindung stets den höchsten Siedepunkt besitzt; z. B.:

normales Pentan	+ 38°
Isopentan	+ 30°
Tetramethylmethan	+ 9°.

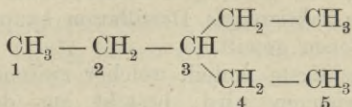
Die Endsilbe „an“ kennzeichnet einen Kohlenwasserstoff als einen gesättigten. Die Nomenklatur der komplizierteren, gesättigten Kohlenwasserstoffe wird am zweckmäßigsten in der Art gehandhabt, daß man das Kohlenstoffatom, an welchem die Verzweigung auftritt, als vom Methan herrührend betrachtet. So bezeichnet man den Kohlenwasserstoff



als ein Propyl-Äthyl-Methyl-Methan.

Die offizielle Nomenklatur nimmt die längste Kette als grundlegend an und betrachtet die Verzweigungen

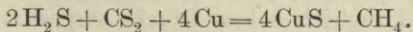
als Substituenten. Der Ort der Substitution wird durch fortlaufende Numerierung der Kohlenstoffatome angezeigt. So wird der Kohlenwasserstoff



als ein Äthyl 3. Pentan bezeichnet.

Das Methan CH_4 , auch Sumpfgas, Grubengas genannt, entsteht bei der spontanen Zersetzung organischer Körper, so bei der Gärung im Schlamm der Sümpfe. Es kommt vor als Exhalationen, hauptsächlich in der Nähe von Petroleumquellen, es ist Bestandteil des Leuchtgases und findet sich als Grubengas in den Bergwerken, wo es die schlagenden Wetter verursacht. Ferner findet es sich auch eingeschlossen in Salzkristalle, z. B. in Wieliczka.

Außer den oben angeführten allgemeinen Bildungsweisen wird es auch noch mittelst der Synthese von Berthelot direkt aus den Elementen erhalten, indem man ein Gemenge von Schwefelwasserstoff H_2S und Schwefelkohlenstoff CS_2 in einem Rohr über glühendes Kupfer leitet:



Das Methan brennt mit blasser, nur schwach leuchtender Flamme und wird durch den elektrischen Funken in seine Bestandteile zersetzt. Beim Durchleiten durch glühende Röhren wird es zum größten Teile ebenfalls in Kohlenstoff und Wasserstoff zersetzt,

zum Teile bilden sich aber auch Kondensationsprodukte wie Benzol und Naphthalin.

Das rohe amerikanische Petroleum, welches ein Gemenge der gesättigten Kohlenwasserstoffe bildet, wird durch fraktionierte Destillation hauptsächlich in drei Fraktionen geteilt.

Der flüchtigste Anteil, welcher zwischen 40° und 150° aufgefangen wird, besteht aus den Kohlenwasserstoffen C_6H_{14} bis C_8H_{18} . Er führt den Namen Petroläther, Petrolbenzin oder Ligroin und findet ausgedehnte Verwendung als Lösungsmittel für Fette, Öle und Harze. Der Anteil, welcher zwischen 150° und 300° destilliert, ist das zu Beleuchtungs- und Feuerungszwecken in so enormer Menge gebrauchte Petroleum. Es besteht im wesentlichen aus den Kohlenwasserstoffen C_9H_{20} bis $C_{15}H_{32}$.

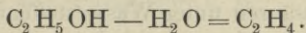
Die bei dieser Destillation des Rohpetroleums zurückbleibende halbweiche, in reinem Zustande weiße Masse ist das zum Einfetten metallener Gegenstände Verwendung findende Vaseline. Es hat zu diesem Zwecke vor den anderen Fetten den Vorzug, daß es als Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe nicht sauer wird und infolgedessen die Metallteile nicht angreift. Es besteht aus den höchsten Gliedern der Paraffinreihe.

Das Petroleum ist nach Englers Ansicht animalischen Ursprungs, indem tierische Fette hoher Temperatur und zugleich hohem Drucke ausgesetzt gewesen sind. In der Tat hat Engler gezeigt, daß aus Fetten bei hohem Drucke und hoher Temperatur Kohlenwasserstoffe gebildet werden können. Woher aber die Fette rühren, darüber sind die Meinungen sehr verschieden und haben bis jetzt auch noch zu keiner völlig befriedigenden Erklärung geführt.

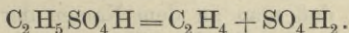
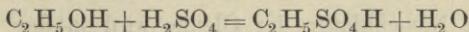
B. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

I. Äthylenreihe. Olefine.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel $C_n H_{2n}$ bilden sich neben den gesättigten Kohlenwasserstoffen bei der trockenen Destillation von Holz, Braunkohlen und Steinkohlen, daher enthält das Leuchtgas 4 bis 5 % dieser Kohlenwasserstoffe. Sie entstehen ferner aus den Hydroxylverbindungen der gesättigten Kohlenwasserstoffe, den Alkoholen, durch Abspaltung vom Wasser:



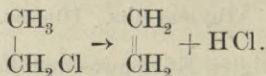
Diese Wasserabspaltung läßt sich durch Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln, wie konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, wasserfreies Chlorzink usw., erzielen. Bei Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure bilden sich leicht Zwischenprodukte, sog. Alkylschwefelsäuren, welche bei stärkerem Erhitzen in Schwefelsäure und den ungesättigten Kohlenwasserstoff zerfallen:



Bei manchen Alkoholen tritt die Wasserabspaltung auch schon beim Erhitzen für sich ein.

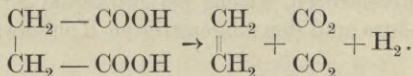
Wie bei den Alkoholen eine Wasserabspaltung zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen führt, erfolgt die Bildung derselben auch aus der Halogenverbindung durch Abspaltung von Halogenwasserstoff. Diese Ab-

spaltung läßt sich durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge erzielen:



Leitet man die Halogenverbindungen über geglühten Kalk oder heißes Bleioxyd, so wird ebenfalls Halogenwasserstoff abgespalten. Auch durch Erhitzen für sich oder durch Kochen mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung ist dies möglich, aber nicht allgemein.

Bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen haben wir gelernt, daß dieselben durch Elektrolyse der organischen Karbonsäuren unter Wasserstoffentwicklung und Kohlendioxydabspaltung erhalten werden können. Unterwerfen wir nun die organischen Dikarbonsäuren der Elektrolyse, so wird ebenfalls Wasserstoff entwickelt und CO_2 abgespalten, und es resultieren Kohlenwasserstoffe der Olefinreihe. Auf diese Weise entsteht aus der Bernsteinsäure Äthylen:



Die Nomenklatur der Olefine wird in der Weise gehandhabt, daß man an dem Namen der gesättigten Kohlenwasserstoffe die Endsilbe „an“ in „en“ umändert; z. B.:

Propan, gesättigter Kohlenwasserstoff,
Propen, ungesättigter Kohlenwasserstoff.

Die Olefine sind in ihren physikalischen Eigenschaften den gesättigten Kohlenwasserstoffen sehr ähn-

lich. Die Kohlenwasserstoffe C_2H_4 bis C_4H_8 sind gasförmig, von C_5H_{10} an sind sie flüssig und der Siedepunkt steigt mit der Kohlenstoffatomzahl, so daß die höchsten Glieder der Reihe bei gewöhnlicher Temperatur fest und paraffinähnlich sind. Die Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe der Paraffin- und Äthylenreihe sind bei gleicher Kohlenstoffatomzahl sehr nahe beieinander, mitunter sogar gleich:

Heptan C_7H_{16} S.-P. 98° , Hepten C_7H_{14} S.-P. 98° ;
 Dekan $C_{10}H_{22}$ „ 173° , Deken $C_{10}H_{20}$ „ 172° .

Die Schmelzpunkte liegen bei den Olefinen niedriger als bei den Paraffinen; z. B.:

$C_{27}H_{56}$ Schm.-P. 60° , $C_{27}H_{54}$ Schm.-P. 58° .

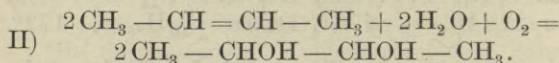
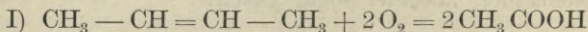
Übersicht über die Olefine.

	Schm.-P. — 160°	Siede-P. — 103°
Äthylen C_2H_4	—	— 5°
Butylen C_4H_8 α	—	„ + 1°
β	—	„ — 6°
γ	—	„ + 98°
Heptylen C_7H_{14}	—	„ + 96°
Dodecylen $C_{12}H_{24}$	„ — 31°	„ + 96°
Ceten $C_{16}H_{32}$	„ + 4°	bei 15 mm Druck

In Alkohol und Äther sind die meisten Olefine leicht löslich, in Wasser unlöslich mit Ausnahme der niedersten Glieder. In chemischer Beziehung sind bei den Olefinen sehr wesentliche Unterschiede gegenüber den Paraffinen vorhanden.

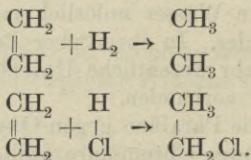
Während die Paraffine gegen Oxydationsmittel wie Permanganat oder Chromsäure völlig indifferent sich

verhalten, werden die Olefine sehr leicht oxydiert. Diese Oxydation kann sehr verschieden verlaufen. Entweder wird die Kohlenstoffkette an der Stelle der doppelten Bindung aufgespalten, und es entstehen zwei organische Säuren, oder es werden ebenfalls an der Stelle der doppelten Bindung zwei Hydroxylgruppen eingeführt:



Letztere Reaktion tritt besonders häufig bei vorsichtiger Oxydation mit Permanganat in der Kälte und in wässriger Benzol- oder Acetonlösung ein.

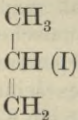
Die Olefine besitzen die ausgesprochenste Fähigkeit, andere Elemente oder Elementgruppen zu addieren. Von den Elementen sind hauptsächlich der Wasserstoff, Chlor, Brom und Jod, von den Elementgruppen Schwefelsäure, salpetrige Säure, Nitrosylchlorid und -bromid, Halogenwasserstoff, untersalpetrige und unterchlorige Säure zu nennen. Auf diese Weise erhält man Substitutionsprodukte der Paraffine. So wird durch Addition von 1 Mol. Wasserstoff an Äthylen Äthan, durch Addition von 1 Mol. Chlorwasserstoff Äthylchlorid gebildet:



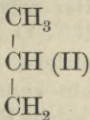
Im ganzen werden hierbei stets zwei Atome eines einwertigen Elements oder zwei einwertige Elementgruppen addiert.

Bei der Formel C_3H_6 , Propen, nehmen wir nach dem seither Gehörten an, daß zwei Kohlenstoffatome untereinander mit zwei Valenzen gebunden sind. Der Grund zu dieser Annahme ist aber nicht ohne weiteres plausibel. Man kann das Propen im allgemeinen durch verschiedene Strukturformeln ausdrücken.

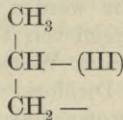
Fürs erste läßt sich die Annahme der Kohlenstoffdoppelbindung machen, des weiteren kann man zwei dreiwertige oder ein zweiwertiges Kohlenstoffatom annehmen, oder man nimmt zu freien Bindungseinheiten seine Hilfe, oder man nimmt endlich eine ringförmige Verkettung der drei Kohlenstoffatome an. Es entstehen dann folgende Formulierungen:



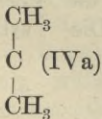
Doppelbindung.



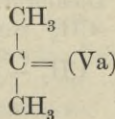
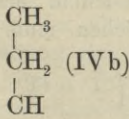
Zwei dreiwertige Kohlenstoffatome.



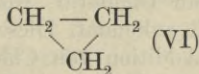
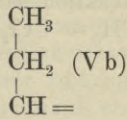
Zwei freie Bindungseinheiten an zwei Kohlenstoffatomen.



Ein zweiwertiges Kohlenstoffatom.



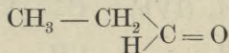
Zwei freie Bindungseinheiten an einem Kohlenstoffatom.



Ringförmige Kohlenstoffverkettung.

Die große Additionsfähigkeit der ungesättigten Verbindungen und ihre leichte Bildung aus den Monohalogensubstitutionsprodukten der gesättigten Kohlenwasserstoffe durch Abspaltung von Halogenwasserstoff macht es möglich, in den angeführten Fällen eine Entscheidung zugunsten einer Formulierung zu treffen. Betrachtet man die Formel mit einem zweiwertigen Kohlenstoffatom und die mit zwei freien Bildungseinheiten an einem Kohlenstoffatom, also Formel IVa) und Va) und Formel IVb) und Vb), in bezug auf ihre Additionsprodukte, so findet man, daß beide Formeln identisch sein müssen, denn sie würden z. B. dasselbe Dichlorid liefern. Dasselbe ist der Fall zwischen den Formeln mit zwei dreiwertigen Kohlenstoffatomen und mit zwei freien Bindungseinheiten an zwei Kohlenstoffatomen, also Formel II) und Formel III).

Wir werden nun später erfahren, daß man Verbindungen von Typus $RRC=O$ (R = organisches Radikal oder Wasserstoff) mittelst Phosphorpentachlorid in ein Dichlorid verwandeln kann, welches seine zwei Chloratome, entsprechend seiner Bildung an ein Kohlenstoffatom gebunden, enthalten muß. Die Verbindung $CH_3 - CO - CH_3$, das Aceton, gibt bei dieser Reaktion ein Dichlorid, welchem man die Formel $CH_3 - CCl_2 - CH_3$ zusprechen muß. Die Verbin-



ding, der Propionaldehyd, liefert mit Phosphorpentachlorid ebenfalls ein Dichlorid, welchem die Formel $CH_3 - CH_2 - CHCl_2$ zukommt. Diese Dichloride müßten aber auch durch Addition von Chlor an das Propen der Formeln IVa) und Va) und an IVb) und Vb) ent-

stehen. Sie sind aber beide untereinander verschieden und verschieden von dem Propendichlorid, welches durch Addition von Chlor an Propen entsteht; es muß dieses also als einzige noch vorhandene Möglichkeit die Formel $\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH}_2\text{Cl}$ besitzen. Es fallen also für die Beurteilung der Struktur des Propens die erwähnten vier Formeln weg und es bleiben nun noch die Formeln I) II) III) und VI) übrig.

Die Formel VI) mit ringförmiger Kohlenstoffverkettung ist deshalb nicht möglich, weil das Propyljodid der Formel $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{J}$ und das der Formel $\text{CH}_3 - \text{CHJ} - \text{CH}_3$ bei der Abspaltung von Jodwasserstoff ein und dasselbe Propen liefern.

Bei Betrachtung der nun übrigbleibenden Formeln ist vor allem auffallend, daß die zwei dreiwertigen Kohlenstoffatome und die mit freien Bindungseinheiten nur in Nachbarstellung zueinander sich sollen befinden können, da ja die Addition von Chlor nur an solchen erfolgt. Für diese Fähigkeit der Addition an benachbarten Kohlenstoffatomen gibt aber die Annahme der dreiwertigen Kohlenstoffatome und derer mit freien Bindungseinheiten keine Begründung. Letztere Tatsache wird aber im Gegenteil durch die Annahme einer Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen völlig erklärt, denn diese ist doch immer zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen. Man kann also die Doppelbindung als denjenigen Fall ansehen, welcher am meisten mit dem experimentellen Befunde übereinstimmt.

Bei den Verbindungen mit Kohlenstoffdoppelbindung kommt ein Verhalten derselben als auffallend vor, nämlich das Verhalten derselben gegen Oxydations-

mittel. Die Sprengung einer Kohlenstoffkette mit doppelter Bindung ist gerade an der Stelle, an welcher die doppelte Bindung vorhanden ist, verhältnismäßig leicht. Es ist dies eine Tatsache, welche mit der Erfahrung, daß Kohlenstoffbindungen an und für sich nur schwer zu lösen sind, nicht ganz im Einklange ist und deshalb einer Erklärung bedarf.

Die Bindungseinheit kann man als eine gewisse Attraktion von dem einen Atom auf das andere auffassen. Diese Attraktion besitzt eine bestimmte Richtung und wirkt auch in derselben. Beim Kohlenstoffatom müssen vier derartige Richtungen vorhanden sein, und man denkt sich die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms in Richtungen wirkend, welche den Mittelpunkt einer Kugel mit den Ecken ihres eingeschriebenen regulären Tetraeders verbinden. Sie bilden demnach miteinander einen Winkel von $109^{\circ} 28'$. Die Richtung kann eine Ablenkung erfahren, wodurch eine Spannung entsteht, welche mit der Größe der Ablenkung wächst.

Die Größe des Ablenkungswinkels ist ein Maß für die Spannung. Beim Äthylen erfährt die Richtung der Ablenkung für beide Valenzen eine gleichgroße Ablenkung, bis die Richtungen parallel geworden sind. Der Ablenkungswinkel ist also beim Äthylen

$$\frac{109^{\circ} 28'}{2} = 54^{\circ} . 44'.$$

In dieser Spannung, welche durch die Doppelbindung hervorgerufen wurde, beruht eben dann die leichte Sprengung der Kohlenstoffbindung.

Methylen, Methen, CH_2 konnte trotz vielfacher Versuche bis jetzt noch nicht hergestellt werden.

Immer, wenn die Möglichkeit zu seiner Bildung vorliegt, entsteht Äthylen $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$. Letzteres ist ein farbloses Gas von eigenartigem, etwas süßlichem Geruche und brennt mit leuchtender Flamme.

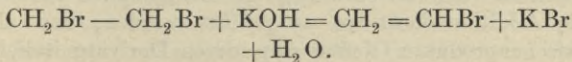
Bei dem Homologen des Äthylens treten natürlicherweise die Möglichkeiten zur Bildung verschiedener Isomeriefälle auf Grund von einfacher und verzweigter Kohlenstoffkette ein. Ein Gemenge von verschiedenen isomeren Pentenen (C_5H_{10}) wird beim Erhitzen von dem in den Vorläufen der Alkoholdestillation enthaltenen Fuselöl mit Chlorzink erhalten.

II. Acetylenreihe.

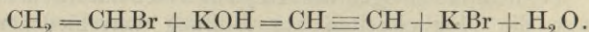
Neben den Paraffinen und Olefinen finden sich die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe in den bei der trockenen Destillation von Holz, Braunkohlen und Steinkohlen erhaltenen Produkten und sind deshalb zum Teil im Leuchtgas enthalten.

Synthetisch lassen sie sich aus den Halogenverbindungen der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{X}_2$ und $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Halogen}$) durch Behandeln mit alkoholischem Kali erhalten. Am besten eignen sich hierzu die Bromverbindungen.

Die Bildung aus den Dihalogenverbindungen der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{X}_2$ läßt sich in zwei Teile zerlegen, in der Art, daß erst nur ein Molekül Halogenwasserstoff abgespalten wird und sich ein Halogen-substitutionsprodukt eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs der Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{X}$ bildet; z. B.:

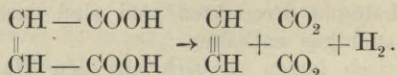


Durch weitere Einwirkung von alkoholischem Kali läßt sich das zweite Molekül Bromwasserstoff ebenfalls abspalten. Man erhält dann das Acetylderivat; z. B.:



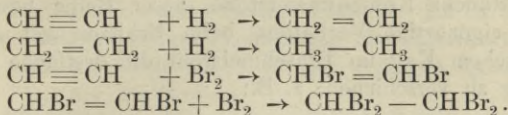
Mitunter ist in diesen Verbindungen das Halogen so fest gebunden, daß die Abspaltung des Halogenwasserstoffs mit Schwierigkeiten verknüpft ist.

Nachdem wir gesehen haben, daß durch Elektrolyse der gesättigten organischen Karbonsäuren Äthylderivate entstehen, ist es leicht zu ersehen, daß bei der Elektrolyse der ungesättigten organischen Dikarbonsäuren der Fumarsäurenreihe neben Wasserstoffentwicklung und CO_2 = Abspaltung sich Acetylderivate bilden. So entsteht aus Fumarsäure Acetylen:



Auch diese Kohlenwasserstoffe schließen sich in ihrem physikalischen Verhalten sehr eng an die der Methanreihe an. Die niedersten Glieder sind gasförmig, und je größer die Kohlenstoffatomzahl wird, um so größer wird auch die Tendenz, fest zu werden. In ihrem chemischen Verhalten nähern sie sich mehr den Olefinen als den Paraffinen. Sie besitzen analog diesen die Fähigkeit, andere Elemente und Elementgruppen zu addieren. Hierbei werden vier einwertige Elemente oder vier einwertige Elementgruppen addiert. Die Addition kann so ausgeführt werden, daß als Zwischenprodukte Olefine resp. deren Derivate isoliert

werden können; sie erfolgt im großen und ganzen quantitativ; z. B.:



Bei einigen Kohlenwasserstoffen dieser Reihe findet man die Eigenschaft mit ammoniakalischer Kupferchlorid- oder Silberlösung zu reagieren. Es bilden sich Metallverbindungen, welche durch Substitution von Wasserstoff einer CH-Gruppe durch die betreffenden Metalle entstehen. Diese Eigenschaft gibt uns eine Reaktion auf die Konstitution der Homologen des Acetylens. Enthalten dieselben eine CH-Gruppe, so geben sie Metallverbindungen, im anderen Falle nicht. So kann z. B. die Verbindung C_4H_6 zwei verschiedenen Formeln entsprechen:

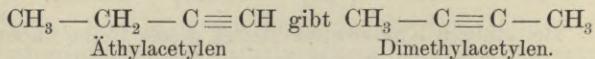
- (1) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$ ist ein Äthylacetylen.
- (2) $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$ ist ein Dimethylacetylen.

In ihrem Verhalten gegen diese Metallsalzlösungen ist es leicht ersichtlich, welche Formel man ihnen zuzuschreiben hat. Von den einen ist eine Metallverbindung bekannt, von den anderen nicht. Diese Metallverbindung kann aber nur das Äthylacetylen bilden, da es einen durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff besitzt, während beim Dimethylacetylen kein solcher vorhanden ist.

Die Kupferverbindungen sind gelb oder rot, die Silberverbindungen sind weiß; sie zeichnen sich durch große Explosivität aus. Aus den Metallverbindungen kann man die Kohlenwasserstoffe mit verdünnter Salz-

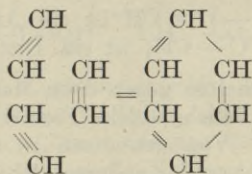
säure wieder in Freiheit setzen und sie so in absolut reinem Zustande erhalten.

Manche Kohlenwasserstoffe dieser Reihe besitzen das eigenartige Verhalten, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali im Einschmelzrohr die dreifache Bindung zu verschieben; z. B.:



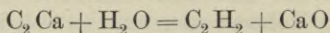
Beide unterscheiden sich, wie oben ausgeführt, durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Metallsalzlösungen.

Die Stelle der dreifachen Bindung läßt sich analog wie bei den Olefinen dadurch nachweisen, daß die Kohlenstoffkette bei der Oxydation an dieser Stelle leicht gesprengt wird. Diese Kohlenwasserstoffe zeigen ferner die Eigenschaft, sich sehr leicht unter Bildung von Ringsystemen zu polymerisieren; so gibt Acetylen, C_2H_2 , Benzol, C_6H_6 ,



Dimethylacetylen, C_4H_6 , Hexamethylbenzol, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$.

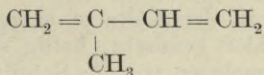
Der wichtigste Kohlenwasserstoff dieser Reihe ist das Acetylen $\text{CH} \equiv \text{CH}$. Dasselbe ist zu 0,06 % im Leuchtgas enthalten, und wird in neuerer Zeit technisch in großen Mengen durch Zersetzung von Calciumkarbid C_2Ca mit Wasser erhalten:



und findet als Leuchtgas Verwendung. Es besitzt einen eigentümlich unangenehmen Geruch, ist giftig und brennt mit stark rußender Flamme. Es ist durch seine dunkelrote Kupferverbindung charakterisiert und läßt sich als solche noch in der geringen Quantität von $\frac{1}{100}$ mg nachweisen.

Die höheren Homologen dieser Reihe von der allgemeinen Formel C_nH_{2n-2} sind zum Teil alkylierte Acetylene, zum Teil entsprechen dieser Formel aber auch Kohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen, z. B. Allen $CH_2 = C = CH_2$.

Von Wichtigkeit ist nur noch das aus dem Kautschuk durch trockene Destillation desselben erhaltene Isopren C_5H_8 . Seine Konstitution ist

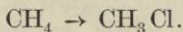


Läßt man auf dieselbe konzentrierte Salzsäure einwirken, so entsteht eine dem Kautschuk sehr ähnliche Masse.

Halogenalkyle.

(Halogensubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe.)

Die Halogenalkyle sind nach dem, was wir bis jetzt gehört haben, Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe:



Je nachdem ein oder mehrere Halogenatome substituierend eintreten, entstehen Mono- oder Polyhalogenverbindungen. Wie bei den Kohlenwasserstoffen unter-

scheidet man auch hier wieder zwischen gesättigten und ungesättigten Halogenalkylen, je nachdem sie sich von einem gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoff ableiten.

A. Gesättigte Halogenalkyle.

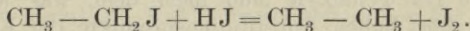
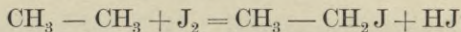
I) Monohalogenüre der allgemeinen Formel

$$C_n H_{2n+1} X.$$

Die gesättigten Monohalogenüre entstehen:

1. Durch direkte Substitution.

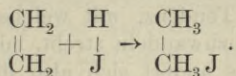
Chlor und Brom wirken direkt substituierend. Bei den niederen Kohlenwasserstoffen erfolgt diese Substitution schon in der Kälte so energisch, daß z. B. Methan, mit Chlor gemischt, heftig explodiert. Bei den höheren Homologen tritt die Substitution erst beim Erwärmen ein, event. muß man noch Katalysatoren, in diesem Falle Halogenüberträger genannt, wie Antimonpentachlorid, Jod oder Eisen, zu Hilfe nehmen. Jod wirkt selten direkt substituierend; dies beruht darauf, daß bei der Substitution Jodwasserstoff entstehen muß, welcher die Jodverbindung wieder in den Kohlenwasserstoff zurückverwandelt; z. B.:



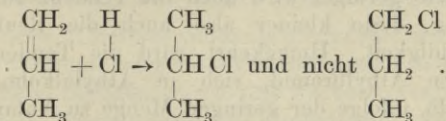
Um die Substitution möglich zu machen, muß eben der Jodwasserstoff, sobald er sich bildet, entfernt werden, und dieses läßt sich durch einen Zusatz von Quecksilberchlorid erreichen.

2. Aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Wie schon bekannt, addieren die ungesättigten Kohlenwasserstoffe unter anderem sehr leicht Halogenwasserstoff und gehen dadurch in Substitutionsprodukte von Paraffinen über; z. B.:



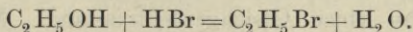
Die Bildung von Methyl-Chlorid, -Bromid und -Jodid ist natürlich auf diesem Wege nicht möglich. Bei dieser Reaktion ergibt sich die Regelmäßigkeit, daß bei einer längeren Kette von Kohlenstoffatomen das Halogen stets an dasjenige Kohlenstoffatom geht, welches am wenigsten Wasserstoffatome gebunden enthält. So gibt Propylen stets Isopropyljodid und nicht normales Propyljodid (siehe später):



Die Bildung der letzteren Verbindung ist auf diesem Wege nicht möglich.

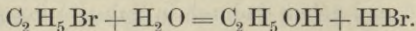
3. Aus sauerstoffhaltigen Verbindungen.

Die Alkohole der allgemeinen Formel $\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \text{OH}$ tauschen ihre Hydroxylgruppe leicht gegen Halogen aus. Dieser Austausch kann durch die Einwirkung von Halogenwasserstoff erfolgen; z. B.:



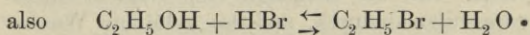
Diese Reaktion verläuft aber nicht vollständig in diesem Sinne. Mit der Zeit tritt eine Gegenreaktion auf, hervorgerufen dadurch, daß das gebildete Wasser

auf das Halogenalkyl zersetzend einwirkt unter Rückbildung von Alkohol und Halogenwasserstoff; z. B.:



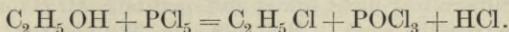
Bei sämtlichen Reaktionen nun gilt das allgemeine Gesetz, daß die Tendenz, mit welcher sich ein vorhandener Stoff umzuwandeln strebt, mit seiner Konzentration wächst; es ändert sich also die Tendenz, mit welcher sich ein Stoff zu bilden strebt, umgekehrt mit seiner Konzentration.

Betrachten wir unseren Fall, die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Äthylalkohol, von diesem Gesichtspunkte aus, so wird zu Anfang der Reaktion die Tendenz der Bildung von Äthylbromid sehr groß sein, also demgemäß auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Je geringer die Menge des umzuwandelnden Äthylalkohols wird, desto geringer wird auch die Tendenz zur Umwandlung, desto kleiner also auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Umgekehrt wird die Tendenz des gebildeten Äthylbromid, sich in Äthylalkohol umzuwandeln, infolge der geringen Menge zu Anfang der Reaktion sehr klein sein; je mehr Äthylbromid aber gebildet wird, desto größer wird sie werden und desto größer wird auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Ist nun die Reaktionsgeschwindigkeit, mit welcher Äthylbromid Äthylalkohol bildet, gerade so groß wie die, mit welcher aus Äthylalkohol Äthylbromid entsteht, so wird man an dem ganzen System keine Veränderung mehr wahrnehmen. Einen derartigen Zustand nennt man einen Gleichgewichtszustand. Man bezeichnet einen solchen in der Formulierung mit dem Zeichen \rightleftharpoons ,

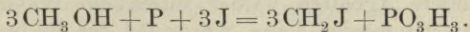


Solche Gleichgewichtszustände werden wir in der Folge noch öfters kennen lernen.

Vollständig gelingt die Überführung eines Alkohols in ein Halogenür, wenn man auf den Alkohol die betreffenden Halogenverbindungen des Phosphors einwirken läßt. So gibt Äthylalkohol, C_2H_5OH , mit Phosphorpentachlorid Äthylchlorid, Phosphoroxychlorid und Salzsäure



Diese Reaktion vereinfacht sich bei den Brom- und Jodverbindungen wesentlich dadurch, daß es nicht nötig ist, diese Phosphorhalogenverbindungen zuerst herzustellen. Man mischt vielmehr den Alkohol mit amorphem Phosphor und bringt hierzu Brom oder Jod:



Chlor- und Bromverbindungen entstehen auch öfters aus den Brom- resp. Jodverbindungen, indem das schwächere Halogen durch das stärkere ausgetrieben wird, z. B. Propylbromid aus Propyljodid. Diese Reaktion kann auch umgekehrt geleitet werden, da sich Chlor- oder Bromverbindungen in Jodverbindungen überführen lassen, durch Erhitzen mit Jodnatrium, Jodkalium, trockenem Jodcalcium oder rauchender Jodwasserstoffsäure.

Die Monohalogenverbindungen der gesättigten Kohlenwasserstoffe sind in der Mehrzahl flüssig; gasförmig sind nur Methylchlorid CH_3Cl , Methylbromid CH_3Br und Äthylchlorid C_2H_5Cl . Die Chlorverbindungen besitzen den niedersten Siedepunkt; die Bromverbindungen sieden ca. 22° , die Jodverbindungen ca. 50° höher als die Chlorverbindungen. Während

das spezifische Gewicht der niederen Homologen meistens größer ist als Wasser, werden diejenigen mit hoher Kohlenstoffatomzahl infolge ihres immer paraffinähnlicher werdenden Charakters leichter als Wasser.

In Wasser sind sie nahezu unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Äther.

In chemischer Beziehung ist zu bemerken, daß das Halogenatom nicht ionisierbar ist, und deshalb mit Silbernitrat nicht sofort und quantitativ als Halogensilber gefällt wird. Bei höherer Temperatur und längerem Digerieren von Halogenalkyl mit Silbernitrat tritt nach und nach eine Einwirkung ein. Man hat eben keine Ionenreaktion, wie in der analytischen Chemie, sondern eine sog. Molekularreaktion vor sich.

Daß das Halogenatom durch Natriumamalgam und andere Agentien wieder durch ein Wasserstoffatom ersetzt werden kann, wurde bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe schon hervorgehoben.

Läßt man wässrige Alkalien und vor allen Dingen feuchtes Silberoxyd auf eine Halogenverbindung einwirken, so wird das Halogen gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht: eine Reaktion, welche bei der Bildung der Alkohole eingehender erwähnt wird.

Auch die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge, welche zu den Olefinen und zu den Acetylenkohlenwasserstoffen führt, wurde bei diesen schon besprochen.

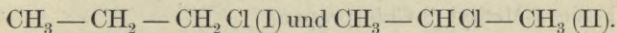
Die Halogenverbindungen des Methans sind das Methylchlorid CH_3Cl S.-P. — 22° , das Methylbromid CH_3Br S.-P. — 4° , und das Methyljodid CH_3J S.-P. + 44° .

Das Methylchlorid brennt mit grün gesäumter Flamme und findet zur Kälteerzeugung, zum Extrahieren von Pflanzenparfums und in der Farbstofftechnik

zum Methylieren von Farbstoffen Verwendung. Zum Methylieren wird im Laboratorium vorzugsweise Methyljodid verwendet.

Von den Äthylhalogenverbindungen ist nur noch das Äthylchlorid C_2H_5Cl bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, S.-P. $+12^0$; das Äthylbromid C_2H_5Br S.-P. 39^0 und das Äthyljodid C_2H_5J S.-P. 72^0 sind Flüssigkeiten. Das Äthyljodid findet im Laboratorium zum Äthylieren ausgedehnte Verwendung.

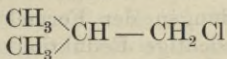
Bei den Propylverbindungen sind zwei Möglichkeiten einer Substitution vorhanden, es existieren die Propylhalogenüre daher in zwei isomeren Formen. Das Halogen tritt entweder substituierend an ein endständiges oder an ein mittelständiges Kohlenstoffatom; das eine Mal wird also ein Wasserstoff einer Methylgruppe, das andere Mal ein solcher einer Methylengruppe ersetzt. Es existiert also das Propylchlorid C_3H_7Cl in den beiden Formen



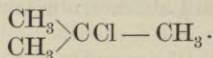
Die Verbindung, welche der Formel (I) entspricht, wird als normales Propylchlorid, diejenige, welche durch die Formel (II) ausgedrückt ist, als Isopropylchlorid bezeichnet.

Von Butan leiten sich vier isomere Halogenverbindungen ab, zwei vom normalen Butan und zwei vom Isobutan.

Vom normalen Butan leitet sich ab das normale Butylchlorid $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 Cl$ und das sog. sekundäre Butylchlorid $CH_3 - CH Cl - CH_2 - CH_3$. Vom Isobutan des Isobutylchlorid

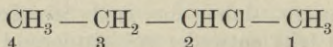


und das sog. tertiäre Butylchlorid

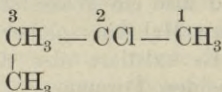


Die Halogenverbindungen des Pentans werden auch Amylverbindungen genannt; z. B. Amylchlorid $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \text{Cl}$. Von demselben sind acht Isomere bekannt.

Die offizielle Nomenklatur bezeichnet auch hier wieder die Kohlenstoffatome mit Zahlen und setzt diese dem Halogen voran; z. B. sekundäres Butylchlorid



heißt 2-Chlorbutan, tertiäres Butylchlorid



heißt 3-Methyl 2-Chlorpropan.

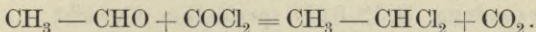
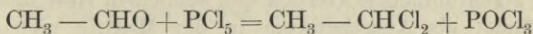
II. Polyhalogenverbindungen.

Bei den Dihalogenverbindungen sind zwei isomere Formen möglich. Entweder treten die zwei Halogenatome an ein und dasselbe Kohlenstoffatom, oder sie verteilen sich auf zwei Kohlenstoffatome.

Eine derartige Möglichkeit ist natürlicherweise beim Methan ausgeschlossen. Die Dihalogenverbindungen des Methans sind Methylenechlorid $\text{CH}_2 \text{Cl}_2$, Methylenebromid $\text{CH}_2 \text{Br}_2$ und Methylenejodid $\text{CH}_2 \text{J}_2$. Alle drei sind Flüssigkeiten, welche aus den Trihalogenverbindungen der Formel CHX_3 ($\text{X} = \text{Ha}$ -logen) durch vorsichtige Reduktion erhalten werden.

Beim Äthan sind die Dihalogenverbindungen in den erwähnten zwei Formen möglich; sie entsprechen entweder der Formel $\text{CH}_3 - \text{CHX}_2$ oder der Formel $\text{CH}_2\text{X} - \text{CH}_2\text{X}$. Erstere werden auch Äthylidenverbindungen, nach der Gruppe $\text{CH}_3 - \text{CH} =$ Äthyliden, letztere Äthylenverbindungen nach der Gruppe $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 =$ Äthylen genannt.

Das Äthylidenchlorid $\text{CH}_3 - \text{CHCl}_2$ erhält man aus der Verbindung CH_3CHO , dem Acetaldehyd, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Kohlenoxychlorid:



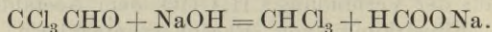
Das Äthylenchlorid $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$ wird erhalten durch Addition von Chlor an Äthylen.

Äthylenbromid $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2\text{Br}$ wird dargestellt durch Einleiten von Äthylen in Brom; es findet zu synthetischen Arbeiten allgemeine Verwendung.

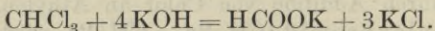
Beim Propan existieren vier Möglichkeiten, Dihalogenverbindungen zu bilden. Die eine Verbindung besitzt die zwei Halogenatome an einem endständigen Kohlenstoffatom $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ (1,1 Dichlorpropan), die zweite an dem mittelständigen $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$ (2,2 Dichlorpropan), bei der dritten sind die beiden Halogenatome auf die beiden endständigen Kohlenstoffatome verteilt $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$ (1,3 Dichlorpropan) und bei der vierten auf ein endständiges und ein mittelständiges $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CHCl} - \text{CH}_3$ (1,2 Dichlorpropan). Bei den höheren Homologen mehren sich die Isomeriefälle sehr stark, doch besitzen die Verbindungen weniger allgemeines Interesse.

Die wichtigsten Trihalogenverbindungen sind die, welche sich vom Methan ableiten, vor allem das Chloroform CHCl_3 und das Jodoform CHJ_3 .

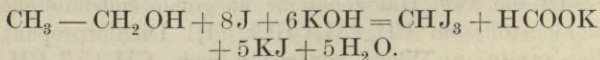
Das Chloroform CHCl_3 , schon von Liebig und Sauberein hergestellt, wird erhalten durch Erwärmen von Alkohol oder Aceton mit Chlorkalk und Wasser; oder durch Erwärmen von Chloral $\text{CCl}_3 - \text{CHO}$ mit wässrigen Alkalien, wobei Ameisensaures Alkali entsteht:



Das Chloroform bildet eine farblose Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch und süßlichem Geschmack; es findet als Anästhetikum in der Medizin vielfache Verwendung, S.-P. 61°, spezifisches Gewicht 1,527; mit Wasser mischt es sich nicht. Durch Kalihydrat wird es in Ameisensaures und salzsaures Kalium zerlegt:



Das Jodoform CHJ_3 wird durch Erwärmen von Alkohol mit Jod und Kalihydrat oder Kaliumkarbonat hergestellt; nebenbei entsteht Ameisensaures Kali und Jodkalium:



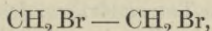
Bei dieser Reaktion kann der Alkohol durch Aceton, Aldehyd etc. ersetzt werden. Im allgemeinen kann man sagen, daß die Bildung von Jodoform aus allen denjenigen Verbindungen erzielt werden kann, welche die Gruppe $\text{CH}_3\text{CHOH} - \text{C}$ oder $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C}$ enthalten.

Ferner wird es hergestellt durch Elektrolyse einer alkoholischen Jodlösung.

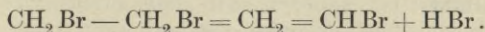
Das Jodoform bildet hexagonale gelbe Tafeln von Schm.-P. 169°. Es besitzt einen eigentümlich, safranähnlichen Geruch und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. In der Medizin bildet es ein wichtiges Antiseptikum.

B. Halogenverbindungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

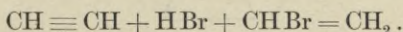
Die Halogenverbindungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe entstehen aus den Dihalogenverbindungen der Paraffine vom Typus des Äthylenbromids



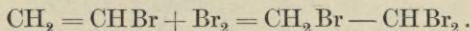
wenn man denselben ein Molekül Bromwasserstoff entzieht:



Die entgegengesetzte Reaktion ist die Addition von einem Molekül Bromwasserstoff an Acetylenkohlenwasserstoffe:



In ihrem chemischen Verhalten nähern sie sich den Substitutionsprodukten der gesättigten Kohlenwasserstoffe; sie besitzen jedoch vermöge ihrer Doppelbindung die Fähigkeit zu addieren; z. B.:



Nach den seither entwickelten Ansichten über die Möglichkeit der Isomeriefälle bei der Substitution von Kohlenwasserstoffen sind für Monohalogenderivate des

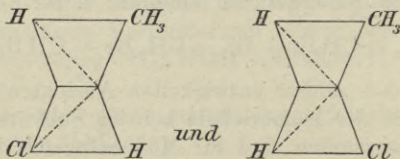
Methyläthylens $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$ drei Möglichkeiten vorhanden:

- (1) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl}$, (2) $\text{CHCl} = \text{CH} - \text{CH}_3$
und (3) $\text{CH}_2 = \text{CCl} - \text{CH}_3$.

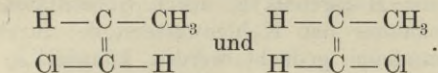
Der erste ist ein 3-Chlor 1-Propen oder Allylchlorid, der zweite ist ein 1-Chlor 1-Propen, auch Propylenchlorid genannt, und der dritte ist ein 2-Chlor 1-Propen. Durch die experimentelle Untersuchung wurde nun aber noch eine weitere Verbindung der empirischen Formel $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ isoliert. Die Möglichkeit eines weiteren Isomeren kann aber nur durch die räumliche Lagerung der Atome bedingt sein. Geht man wieder von der Tetraederform des Kohlenstoffatoms aus und denkt sich die doppelte Bindung zwischen zwei derartigen Tetraeder so, daß zwei Ecken miteinander korrespondieren, so erhält man folgendes Formelbild:



Auf dieses lassen sich nun die Atome und Atomgruppen des Propylenchlorids nach zwei Möglichkeiten verteilen, welche zu zwei Isomeren Veranlassung geben und welche durch die Formelbilder:

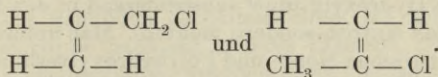


ausgedrückt werden. Schematisch lassen sich diese beiden Formeln auch schreiben:



Es beruht also diese Isomerie auf der geometrischen Anordnung der Elemente und Elementgruppen von Kohlenstoffatomen. Bei der einen Form stehen die beiden Kohlenstoffatome mit den mit ihnen verbundenen Elementen und Elementgruppen in plansymmetrischer, bei der anderen Form in zentrismmetrischer Stellung. Man nennt deshalb auch diese Isomerieerscheinung geometrische Isomerie.

Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß diese Isomerie nur bei dem 1-Chlor 1-Propen möglich ist, und bei dem Allylchlorid und dem 2-Chlor 1-Propen nicht mehr, denn diese besitzen folgende beiden Formeln:

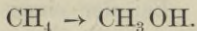


Die wichtigste Verbindung dieser Körperklasse ist das Allyljodid $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{J}$. Dasselbe wird erhalten durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Glycerin $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$, welche Reaktion später noch ausführlicher beschrieben wird.

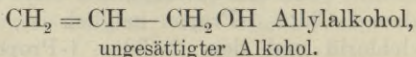
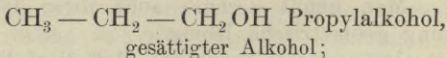
Die höheren Homologen sind nicht mehr von Wichtigkeit. Auch bei den ungesättigten Halogenverbindungen existieren Polyhalogenüre, so z. B. ein Tetrajodäthylen $\text{CJ}_2 = \text{CJ}_2$. Doch besitzen diese kein allgemeines Interesse.

Alkohole.

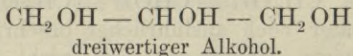
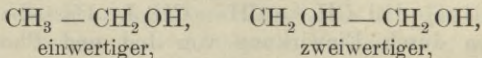
Wie die Halogenalkyle durch Substitution eines Wasserstoffatoms der Kohlenwasserstoffe durch Halogen entstanden gedacht werden können, so kann man sich die Alkohole von den Kohlenwasserstoffen durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Hydroxylgruppe ableiten; z. B.:



Je nach der Natur des Kohlenwasserstoffs gibt es gesättigte und ungesättigte Alkohole:

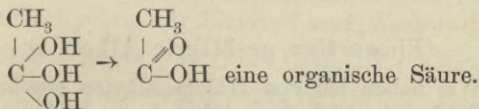
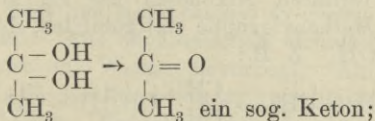
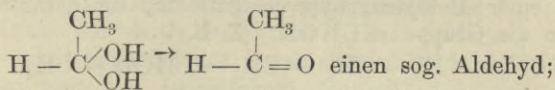


Weiterhin tritt nun die Möglichkeit ein, daß nicht nur eine Hydroxylgruppe substituierend in den Kohlenwasserstoff eintritt, sondern mehrere. Man unterscheidet deshalb zwischen Mono- und Polyhydroxylverbindungen, und bezeichnet sie als ein- und mehrwertige Alkohole, je nach der Anzahl der Hydroxylgruppen; z. B.:



Bei den Polyhydroxylverbindungen ist nun eine Reaktion von besonderer Wichtigkeit. Hydroxylverbindungen, welche mehr als eine Hydroxylgruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, sind mit

wenigen Ausnahmen nicht existenzfähig, sondern gehen unter Abspaltung von Wasser in Verbindungen über, deren chemischer Charakter nicht mehr mit dem eines Alkohols übereinstimmt. So gibt die Verbindung

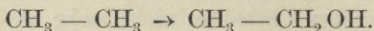


Es besitzen nur solche Verbindungen Alkoholcharakter, welche eine Hydroxylgruppe direkt an Kohlenstoff gebunden enthalten, ohne daß neben der Hydroxylgruppe noch ein anderes Element, oder eine andere Elementgruppe, ausgenommen Wasserstoff, an das Kohlenstoffatom gebunden ist.

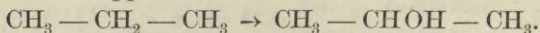
Wie bei den Halogenverbindungen die Möglichkeit verschiedener Isomerer dadurch gegeben ist, daß das substituierende Element an ein endständiges oder ein mittelständiges Kohlenstoffatom gebunden ist, ist dies auch bei den Alkoholen der Fall. Die verschiedenen Isomeren hierbei bezeichnet man als primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole.

Die primären Alkohole sind entstanden durch Substitution eines Wasserstoffatoms einer Methylgruppe

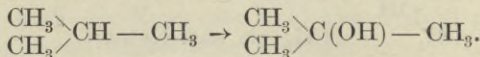
und sind deshalb durch die Gruppe $-\text{CH}_2\text{OH}$ gekennzeichnet. Z. B.:



Bei den sekundären Alkoholen ist die Substitution an einer Methylengruppe eingetreten, sie enthalten also die Gruppe $=\text{CHOH}$. Z. B.:



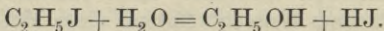
Bei den tertiären Alkoholen hat sie an einer Methin- oder Methenylgruppe stattgefunden, daher die Gruppe $\equiv\text{COH}$. Z. B.:



Einwertige gesättigte Alkohole.

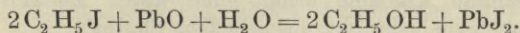
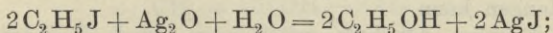
Wir haben bei den Halogenalkylen gesehen, daß die Reaktion, welche aus Alkohol und Halogenwasserstoff zu ihrer Bildung führt, umkehrbar ist. Es läßt sich also auch aus den Halogenalkylen der betr. Alkohol herstellen. Es ist dies sogar eine in der organischen Chemie allgemeine Reaktion zur Einführung einer Hydroxylgruppe in einen Kohlenwasserstoff; da aber bei den einwertigen gesättigten Alkoholen diese leichter zugänglich sind als die entsprechenden Halogenalkyle, so wird bei diesen diese Reaktion in der Praxis wohl selten gebraucht. Die Überführung eines Halogenalkyls in einen Alkohol kann auf verschiedene Art und Weise erfolgen.

1. Durch Erwärmen mit überschüssigem Wasser auf 100° ; hauptsächlich eignen sich zu dieser Reaktion die Jodide:

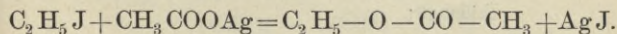


Wie bekannt, tritt aber ja bei dieser Reaktion eine Gegenreaktion ein, welche mit der Zeit zu einem Gleichgewichtszustande führt. Wir haben aber schon kennen gelernt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei einem chemischen Vorgang proportional der Konzentration der betr. Stoffe ist. Eine Änderung der Konzentration bei der besprochenen Reaktion erzielt man aber mit Leichtigkeit dadurch, daß man das Wasser oder das Halogenalkyl in großem Überschusse verwendet. Aus ökonomischen Gründen wird natürlicherweise das Wasser bevorzugt. Auf diese Weise läßt sich die Reaktion nahezu quantitativ durchführen.

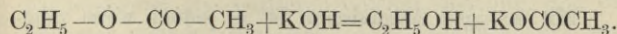
2. Durch Digerieren mit feuchtem Silberoxyd, oder durch Kochen mit Bleioxyd und Wasser:



3. Durch Erhitzen mit Kaliumacetat oder Silberacetat; es entsteht hierbei eine Verbindung des Alkohols mit Essigsäure, ein sog. Ester:



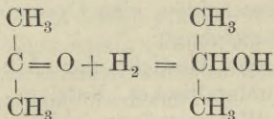
Dieser Ester läßt sich dann durch Kochen mit Alkalien oder Säuren, oder durch Überhitzen mit Wasser in den Alkohol und Essigsäure bezw. essigsaures Salz spalten:



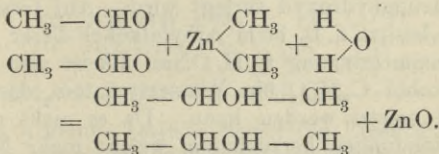
Man nennt eine derartige Zersetzung eines Esters in Alkohol und Säure Verseifung oder Hydrolyse, und wir werden später noch genauer darauf zurückkommen.

Eine weitere allgemeine Reaktion, Hydroxylgruppen zu bilden, ist die Einwirkung von salpetriger Säure

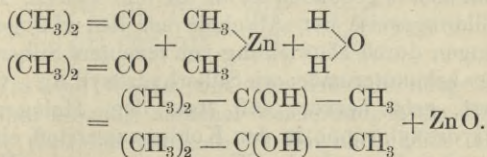
Sekundäre Alkohole entstehen durch Reduktion der Ketone:



oder durch Einwirkung von Zinkalkyle auf Aldehyde bei Gegenwart von Wasser:



Tertiäre Alkohole bilden sich bei der Einwirkung von Zinkalkyl auf Ketone bei Gegenwart von Wasser:



Gasförmige Alkohole sind nicht bekannt; die niedersten Glieder sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten, die mittleren Glieder sind ölig, und die höchsten Glieder sind fest. Die Anfangsglieder sind mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar; je höher aber ihr Kohlenstoffgehalt wird, um so größer wird ihr Paraffincharakter und um so schwerer löslich werden sie in Wasser. Die höchsten Glieder sind im Wasser überhaupt unlöslich.

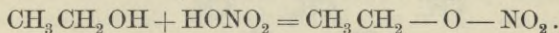
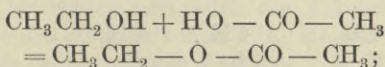
Die in Wasser löslichen Alkohole kann man aus ihrer wässerigen Lösung mit Kaliumkarbonat oder Chlorcalcium ausscheiden, eine Operation, welche man als Aussalzen bezeichnet.

Das spezifische Gewicht der Alkohole ist stets kleiner als 1. Metallisches Natrium wirkt auf die Alkohole unter Wasserstoffentwicklung sehr leicht und energisch ein. Es bildet sich hierbei eine salzartige Verbindung, welche durch Wasser in den Alkohol- und Natriumhydroxyd zerlegt wird. Auf Grund der Analyse besitzt z. B. beim Äthylalkohol dieser Körper die Zusammensetzung C_2H_5ONa . Es ist also in dem Äthylalkohol C_2H_6O ein Wasserstoffatom, das durch Natrium ersetzt werden kann. Da es nicht möglich ist, Verbindungen herzustellen, welche mehr Natrium enthalten, so muß man annehmen, daß in dem Äthylalkohol ein Wasserstoffatom vorhanden sein muß, welches anders gebunden ist als die fünf andern. Durch die Bildungsweise der Alkohole aus den Halogenverbindungen durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd, welches bekanntermaßen wie Silberhydroxyd $Ag-O-H$ reagiert, geht hervor, daß statt dem Halogenatom eine Hydroxylgruppe in den Kohlenwasserstoff eintritt. Es ist also demnach das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe dasjenige, welches sich in seinem chemischen Verhalten von den andern unterscheidet. Für den Äthylalkohol nimmt man infolgedessen die Formel CH_3-CH_2OH an, da andere von der gleichen empirischen Zusammensetzung wie CH_3-O-CH_3 den experimentellen Tatsachen nicht entsprechen.

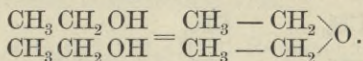
Die Bildung von diesen Metallsubstitutionsprodukten von Alkoholen, den sog. Alkoholaten, erfolgt bei den Alkalimetallen sehr leicht, mit dem Baryt und

Kalk reagieren die primären und sekundären Alkohole in der Hitze, während die tertiären Alkohole diese Reaktion nicht mehr geben.

Außer der Eigenschaft, dieses eine Wasserstoffatom durch Metalle zu ersetzen, kann es auch durch Säurerest ersetzt werden, wodurch die Ester entstehen. Sie entstehen eben aus Alkohol und Säure unter Austritt von Wasser. Die Säure kann sowohl eine anorganische, als auch eine organische sein; z. B.:



Die Alkohole besitzen ferner die Eigentümlichkeit, sich mit sich selber unter Wasseraustritt zu kondensieren und eine neue Gruppe von Verbindungen zu geben, welche Äther genannt werden; z. B.:

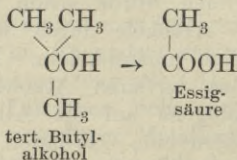
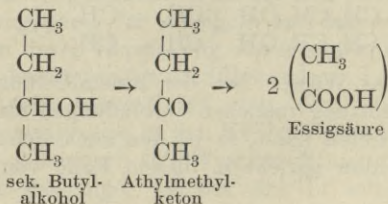
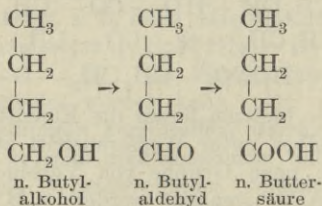


Wie das Wasser bei der Kristallbildung in die Zusammensetzung mancher Verbindungen als Kristallwasser eintreten kann, so ist dies auch beim Alkohol möglich. Man spricht in diesem Falle von Kristallalkohol.

Bei den Olefinen wurde schon erwähnt, daß es möglich ist, die Alkohole durch wasserentziehende Agentien in Olefine umzuwandeln. Besonders leicht geht dies bei den tertiären Alkoholen. Die Einwirkung der Halogene auf die Alkohole ist keine Substitution, sondern eine Oxydation.

Die Oxydationsprodukte der Alkohole geben nun auch einen Anhaltspunkt über die Konstitution der-

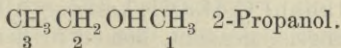
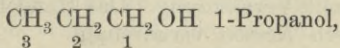
selben, d. h. darüber, ob ein primärer, sekundärer oder tertiärer Alkohol vorliegt. Die primären Alkohole geben bei der Oxydation erst Aldehyde und dann organische Säuren mit gleicher Kohlenstoffatomzahl, die sekundären geben Ketone und dann organische Säuren mit weniger Kohlenstoffatomen unter Sprengung der Kohlenstoffkette. Bei den tertiären Alkoholen wird die Kohlenstoffkette direkt ohne ein Zwischenglied gesprengt.



neben Aceton $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ und Kohlendioxyd.

Ein weiterer Nachweis, ob ein primärer, sekundärer oder tertiärer Alkohol vorliegt, beruht auf der verschiedenen Reaktionsfähigkeit der aus den Alkoholen durch Vermittlung der Jodide hergestellten Nitroverbindungen, auf welche später zurückgekommen werden wird.

Die Benennung der Alkohole geschieht zum Teil derart, daß das betr. Radikal dem Wort Alkohol vorgesetzt wird, z. B. Propylalkohol, Isopropylalkohol usw.; zum Teil betrachtet man auch die Alkohole als Abkömmlinge des Methylalkohols CH_3OH und bezeichnet sie dann als das betreffende Karbinol, z. B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ Äthylalkohol als Methylkarbinol usw. Die offizielle Nomenklatur charakterisiert die Alkohole durch die Endung ol, z. B. Methanol CH_3OH , Äthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{—OH}$. Die Stellung der Hydroxylgruppe bei längerer Kohlenstoffkette wird durch die betreffende Nummer des Kohlenstoffatoms ausgedrückt; z. B.:



Methylalkohol CH_3OH . Derselbe findet sich als Ester in einigen Pflanzen. Er entsteht ferner bei der trockenen Destillation des Holzes.

Bei der trockenen Destillation des Holzes entstehen hauptsächlich drei Hauptprodukte: ein Gas, ein flüssiges Destillat und ein Teer. Das Gas enthält in der Hauptsache die niederen Glieder der Kohlenwasserstoffe der Paraffin-, Olefin- und Acetylenreihe, wie Methan, Äthylen, Acetylen, ferner Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasserstoff.

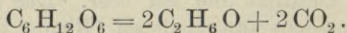
Das flüssige Destillat, welches sauer reagiert und infolgedessen unter dem Namen Holzessig bekannt ist, enthält unter anderem Methylalkohol, Essigsäure, Aceton, Äthylalkohol. Der Teer, Holzteer genannt, besteht aus den hohen Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe, ferner aus Naphthalin, Teerölen usw.

Zwecks Darstellung des Methylalkohols aus diesem Holzessig wird derselbe zuerst zur Bindung der Säuren neutralisiert und hierauf der Alkohol durch fraktionierte Destillation erhalten. Zur Reinigung wird er entweder in seine Chlorcalciumverbindung oder in seinen Oxalsäure- oder Benzoesäureester übergeführt und durch Zersetzen desselben in reinem Zustande erhalten.

Er bildet eine farblose Flüssigkeit von S.-P. 66° und dem spezifischen Gewichte 0,8. Er brennt mit nichtleuchtender Flamme und wird zum Lösen von Fetten und Ölen verwendet, auch findet er in der Farbstofftechnik Verwendung. Das Handelsprodukt ist meistens durch Aceton verunreinigt.

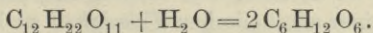
Äthylalkohol C_2H_5OH , kurzweg Alkohol, Spiritus oder Weingeist genannt, kommt in der Natur nur vereinzelt vor. Seine technische Darstellung beruht auf der sog. geistigen Gärung des Zuckers.

Die Glukose, eine Zuckerart von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$, wird durch einige Mikroorganismen, die sog. Hefepilze, nahezu quantitativ in Äthylalkohol und Kohlendioxyd zersetzt:



Bei dieser Umwandlung bilden sich ca. 95% Äthylalkohol, die übrigen 5% entfallen auf die Bildung von höheren Alkoholen wie Amylalkohol usw. Die Bil-

derung der Glukose aus Stärke, welche mit Hilfe eines in der gekeimten Gerste, dem sog. Malz, enthaltenen Ferments, der Diastase, bewirkt wird, ermöglicht die technische Herstellung des Äthylalkohols aus stark Stärkemehl enthaltenden Stoffen wie Getreide, Kartoffeln. Bei der Umwandlung der Stärke in Glukose wird zuerst Maltose, eine Zuckerart der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ gebildet, und diese wird unter Aufnahme von Wasser in zwei Mol. Glukose zerlegt:



So zerfällt die technische Herstellung von Spiritus in drei Hauptoperationen:

1. das Verzuckern der Stärke mit Hilfe von Malz, das Maischen genannt,
2. die Gärung durch Hefezellen,
3. die Destillation.

Die Stärke wird zuerst verkleistert, was durch Wasserdämpfe erzielt wird; hierauf wird die Verzuckerung bei 60 bis 65° durchgeführt. In die dadurch entstandene Maische wird nun Hefe eingesät, worauf sich die Vergärung vollzieht. Hierbei hat man darauf zu achten, daß die Temperatur zwischen 20 und 30° bleibt.

Aus dieser vergorenen Maische wird der Alkohol durch Destillation gewonnen. Die Destillation wird in sog. Kolonnenapparaten ausgeführt und liefert direkt ein ca. 90% Äthylalkohol enthaltendes Destillat. Durch wiederholte Destillation wird dann ein 96% Alkohol erhalten, aus welchem man durch Kochen mit ungelöschtem Kalk und darauffolgender Destillation wasserfreien, sog. absoluten Alkohol erhalten kann.

Der Äthylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von S.-P. + 78,3°. Er erstarrt bei — 130,5°. Spezifisches Gewicht bei 15° 0,79. Er brennt mit schwachleuchtender Flamme, ist sehr hygroskopisch und mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar. Beim Mischen von Alkohol und Wasser tritt unter Erwärmung eine Kontraktion ein, indem 53,9 Teile Alkohol und 49,8 Teile Wasser, statt 103,7 Teile verdünnten Alkohol zu geben, nur 100 Teile geben. Es ist mitunter von Wichtigkeit, den Alkoholgehalt in einer alkoholischen Flüssigkeit zu bestimmen. Dieses geschieht mit Hilfe des spezifischen Gewichts unter Benützung eigens zu diesem Zwecke gearbeiteter Tabellen. Zur leichteren Handhabung sind auch besonders konstruierte Senkwagen, sog. Aräometer, hergestellt worden, an welchen der Alkoholgehalt direkt abgelesen werden kann.

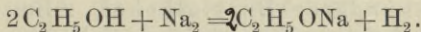
Der Alkohol ist ein vortreffliches Lösungsmittel für viele organische Verbindungen wie Harze, Fette, Öle usw.

Der Alkohol ist sehr leicht oxydierbar, die Oxydationsprodukte sind Aldehyd und Essigsäure. In verdünnten Lösungen wirkt der Sauerstoff der Luft, hauptsächlich bei Anwesenheit von Mikroorganismen, schon oxydierend ein; so werden Bier und Wein sauer. Zu Aldehyd wird der Alkohol oxydiert durch Kaliumdichromat, Chlor und Kalihydrat. Rauchende rote Salpetersäure wirkt sehr heftig auf Alkohol ein, so daß nebeneinander eine ganze Reihe von Körpern entstehen.

Nachgewiesen wird der Alkohol durch die Liebenische Jodoformreaktion. Wird eine alkoholische Lösung mit Jod und Kaliumkarbonat gekocht, so bildet sich

Jodoform nach der bei diesem angeführten Gleichung. Das Jodoform fällt infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser als gelber Körper aus und ist an seinem charakteristischen Geruche sehr leicht zu erkennen. Auch mit Benzoylchlorid läßt sich der Alkohol nachweisen, da dieser mit demselben den charakteristisch riechenden Benzoessäureäthylester bildet.

Durch Eintragen von metallischem Natrium in absoluten Alkohol entsteht unter Wasserstoffentwicklung das Natriumäthylat C_2H_5ONa .



Derselbe bildet in alkoholfreiem Zustande ein weißes Pulver und findet zu synthetischen Arbeiten vielfache Verwendung.

Propylalkohole C_3H_7OH .

Der normale Propylalkohol, 1-Propanol, wird aus dem Fuselöl durch fraktionierte Destillation erhalten.

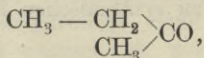
Da er bei der Oxydation Propionsäure CH_3CH_2COOH liefert, so ist damit seine Konstitution als primärer Alkohol von der Formel $CH_3CH_2CH_2OH$ erwiesen. Er ist eine angenehm riechende Flüssigkeit von S.-P. 97^0 , mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar.

Der sekundäre Propylalkohol, 2-Propanol, entsteht bei der Reduktion des Acetons CH_3COCH_3 , wodurch er als sekundärer Alkohol von der Formel $CH_3CHOHCH_3$ bestimmt ist. Merkwürdigerweise wird er auch aus dem n-Propylamin $CH_3CH_2CH_2NH_2$ durch salpetrige Säure erhalten.

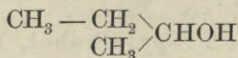
Butylalkohole C_4H_9OH .

1. Normaler Butylalkohol, 1-Butanol, wird durch Destillation aus dem Fuselöl erhalten. Er liefert bei der Oxydation Buttersäure $CH_3CH_2CH_2COOH$ und hat infolgedessen die Konstitution eines primären Alkohols, also die Formel $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$. Mit Wasser ist dieser Alkohol schon nicht mehr in jedem Verhältnisse mischbar, sondern es braucht ein Vol. Alkohol zwölf Vol. Wasser zur vollständigen Lösung, der S.-P. ist 117° .

2. Sekundärer Butylalkohol, 2-Butanol, ist eine starkriechende Flüssigkeit von S.-P. 99° . Bei der Oxydation gibt er Äthylmethylketon



woraus sich seine Konstitution zu



ableitet; er ist also ein sekundärer Alkohol.

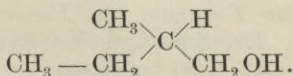
3. Isobutylalkohol, 2-Methyl, 1-Propanol, auch Gärungsbutylalkohol genannt, wird aus dem Fuselöl erhalten. Er ist eine farblose Flüssigkeit vom S.-P. 108° und gibt bei der Oxydation Isobuttersäure $(CH_3)_2CH - COOH$; er besitzt daher die Konstitution eines primären Alkohols, $(CH_3)_2CH_2CH_2OH$.

4. Tertiärer Butylalkohol, Methyl 2-Propanol, ist fest, er besitzt den Schm.-P. $25,5^\circ$. Bei der Oxydation gibt er Aceton, Essigsäure und Kohlendioxyd. Läßt man Phosphor und Jod auf ihn einwirken, so erhält man tertiäres Butyljodid $(CH_3)_3CJ$: eine Bil-

dung, welche seine Konstitution als tertiären Alkohol von der Formel $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ beweist.

Amylalkohole $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$.

Nach den seitherigen Ansichten über die Bildung von Isomeren sind bei einem Alkohol mit fünf Kohlenstoffatomen acht Isomere möglich, tatsächlich sind auch alle acht bekannt. Außerdem findet man aber bei dem sekundären Butylkarbinol drei isomere Formen, welchen allen die gleiche Konstitution zukommt. Diese Konstitution ist durch ihre Oxydation zu einer Methyläthyllessigsäure $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH} - \text{COOH}$ bewiesen. Dieselbe ist also:



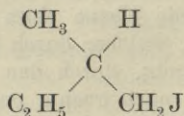
Diese Art von Isomerie läßt sich auch nicht durch ein verschiedenartiges Verhalten der betreffenden Verbindungen charakterisieren, sondern dieselbe beruht darauf, daß die Ebene eines geradlinig polarisierten Lichtstrahls, welcher durch eine Schicht dieser Alkohole hindurchgeht, durch den einen nach links, durch den andern nach rechts gedreht wird, durch den dritten aber nicht verändert wird. Man nennt eine derartige Erscheinung optische Aktivität und nennt den nach rechts drehenden Körper optisch positiv und den nach links drehenden optisch negativ, welche Benennung durch ein angesetztes d- für positiv und ein l- für negativ bezeichnet wird. Diejenigen Körper, welche die Ebene des polarisierten Lichtstrahls

nicht verändern, werden optisch inaktiv genannt und mit einem i- bezeichnet. Z. B.:

d-Amylalkohol = rechts drehender	}	Amylalkohol.
l-Amylalkohol = links drehender		
i-Amylalkohol = inaktiver		

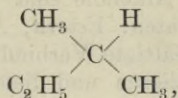
Das eingehende Studium dieser Erscheinung hat den Schluß ergeben, daß die Drehung der Polarisations-ebene durch flüssige oder gelöste Stoffe im Bau der Moleküle ihre Veranlassung hat, also eine konstitutive Eigenschaft der betreffenden Stoffe ist.

Durch die Arbeiten van t'Hoffs wurde nachgewiesen, daß in allen optisch aktiven Körpern mindestens ein Kohlenstoffatom vorkommt, dessen vier Valenzen durch vier verschiedene Elemente oder Elementgruppen ab- gesättigt sind. Ein derartiges Kohlenstoffatom wird ein asymmetrisches Kohlenstoffatom genannt. Dieses asymmetrische Kohlenstoffatom läßt sich im Amyl- alkohol sehr leicht veranschaulichen. Wird der rechts- drehende Alkohol in das Amyljodid der Formel

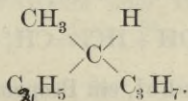


übergeführt, so findet man, daß dasselbe ebenfalls optisch aktiv ist. Bei der Reduktion desselben zu einem Pentan entsteht ein Kohlenwasserstoff, welcher keine optische Aktivität mehr zeigt. Wird dagegen das aktive Amyljodid durch Jodäthyl und Natrium in ein Heptan übergeführt, so ist wieder optische

Aktivität vorhanden. Das Pentan besitzt eben kein asymmetrisches Kohlenstoffatom mehr:



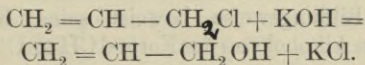
da sich an der Absättigung der vier Kohlenstoffvalenzen zweimal eine Methylgruppe beteiligt. Dagegen besitzt das erhaltene Heptan ein solches, weshalb bei seiner Bildung die optische Aktivität erhalten bleibt:



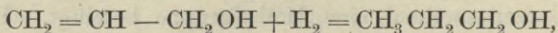
Von den beiden optischen Isomeren dreht nun das eine die Polarisationsebene gerade so viel nach rechts, wie das andere nach links. Das dritte Isomere repräsentiert ein Gemenge von gleichen Teilen des linksdrehenden und des rechtsdrehenden Isomeren, was sich sowohl auf analytischem wie synthetischem Wege nachweisen läßt.

Einwertige ungesättigte Alkohole.

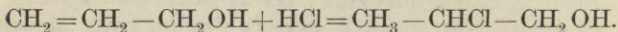
Diese entstehen nach denselben Reaktionen, welche bei den gesättigten Alkoholen angeführt wurden, um Hydroxylgruppen in einen Kohlenwasserstoff einzuführen. Man hat nur in diesem Falle von einer ungesättigten Halogenverbindung auszugehen.



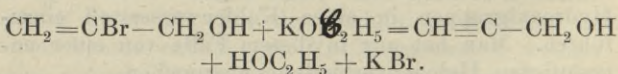
Diese ungesättigten Alkohole vereinigen in sich den Charakter eines Alkohols und den einer ungesättigten Verbindung. Als Alkohole sind sie durch ihre Bildung von Alkoholaten, Estern, Äthern etc. gekennzeichnet; als ungesättigte Verbindungen vermögen sie Wasserstoff zu addieren und liefern dann gesättigte Alkohole:



oder sie addieren Halogenwasserstoff, Halogen etc. und gehen in substituierte gesättigte Alkohole über:



Der Allylalkohol, ein Propenol, ist eine stechend riechende Flüssigkeit von SP. 97°, welche aus Glycerin durch Erhitzen desselben mit Oxalsäure und etwas Salmiak auf 260° erhalten wird. Er addiert Chlor, Brom etc., läßt sich jedoch durch naszierenden Wasserstoff schwer reduzieren. Bei der Oxydation liefert er erst einen Aldehyd, das Akrolein, und dann eine Säure, die Akrylsäure; er ist also ein primärer Alkohol von der Formel $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 \text{OH}$. Aus der Acetylenreihe ist nur der Propargylalkohol zu nennen. Derselbe entsteht aus dem Monobromallylalkohol durch Bromwasserstoffabspaltung mit alkoholischem Kali:



Diese Bildungsweise beweist seine Konstitution als primären Alkohol von der Formel $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 \text{OH}$.

Mehrwertige gesättigte Alkohole.**Zweiwertige Alkohole: Glykole.**

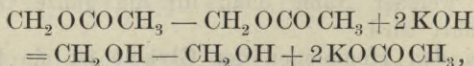
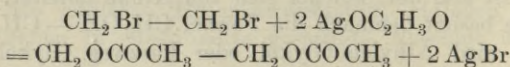
Es wurde oben schon gezeigt, daß bei der Substitution durch zwei und mehr Hydroxylgruppen in einem Kohlenwasserstoff nur diejenigen Verbindungen ihre Hydroxylgruppen als alkoholische behalten, bei welchen die Hydroxylgruppen auf verschiedene Kohlenstoffatome verteilt sind. Der einfachste zweiwertige Alkohol ist also der, welcher sich von Äthan ableitet; derselbe besitzt demnach die Formel $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$ und wird Äthylen-Glykol oder kurzweg Glykol genannt, welcher Name dann für die ganze Gruppe eingeführt wird.

Bei den Homologen der Glykole ist ein Unterschied zu machen zwischen den Glykolen, welche sich von Äthylenglykol durch Ersatz von Wasserstoffatomen desselben durch Alkylgruppen ableiten, also die zwei Hydroxylgruppen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen gebunden enthalten, und zwischen solchen, bei denen die Hydroxylgruppen an nicht-benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind.

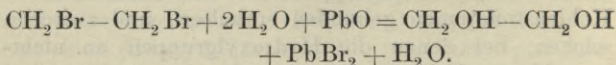
Zu den letzteren gehört z. B. das Trimethylenglykol $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, zu den ersteren das Methyläthylenglykol $\text{CH}_3\text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$ und das Dimethyläthylenglykol $\text{CH}_3\text{CHOH} - \text{CHOHCH}_3$.

Letzteres wird dann als symmetrisches Dimethyläthylenglykol bezeichnet, da die zwei Methylgruppen sich auf die beiden Kohlenstoffatome verteilen, im Gegensatz zu dem asymmetrischen Dimethyläthylenglykol, bei welchem die beiden Methylgruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden sind und dem demgemäß die Formel $(\text{CH}_3)_2\text{COH} - \text{CH}_2\text{OH}$ zukommt.

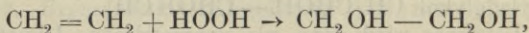
Da die Glykole zwei alkoholische Hydroxylgruppen enthalten, so kann man sie nach dem bei der Darstellung der Alkohole Gesagten aus Dihalogenverbindungen herstellen, welche die zwei Halogenatome auf zwei Kohlenstoffatome verteilt enthalten. Diese Reaktion geschieht auch hier wieder am vorteilhaftesten durch Überführung in den Essigsäureester, in diesem Falle ein Diacetat, mittelst Kaliumacetat oder Silberacetat und nachheriges Verseifen desselben:



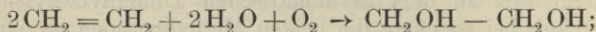
oder durch Kochen mit Wasser bei Gegenwart von Bleioxyd oder Kaliumkarbonat, um die auftretende Säure zu binden:



Die Abkömmlinge des Äthylenglykols lassen sich auch noch aus den Olefinen herstellen entweder durch Addition von Wasserstoffsuperoxyd:

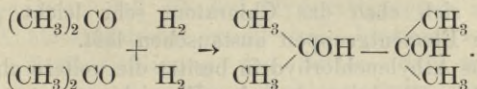


oder durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat und Wasser:



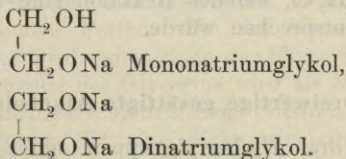
letztere Reaktion wird am vorteilhaftesten in Benzol- oder Acetonlösung ausgeführt.

Ferner können sie auch erhalten werden durch Reduktion der Ketone mit metallischem Natrium oder mittelst der Elektrolyse; z. B. Aceton in schwefelsaurer Lösung elektrolytisch reduziert gibt das symmetrische Tetramethyläthylenglykol, das sog. Pinakon:



Die Glykole sind dicke, süßlich schmeckende Flüssigkeiten, zum Teil auch kristallisiert, in Wasser leicht, in Äther schwer löslich.

Die beiden Hydroxylgruppen zeigen in ihrer Reaktionsfähigkeit ganz den Charakter, den wir bei den alkoholischen Hydroxylgruppen kennen gelernt haben. So läßt sich der Wasserstoff beider durch Metalle wie Kalium und Natrium unter Bildung von Alkoholaten ersetzen. Z. B.:

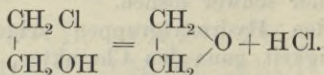


Sie bilden ferner Äther und Ester; nur ist eben immer in Betracht zu ziehen, daß zwei Hydroxylgruppen vorhanden sind und diese sowohl beide, als auch nur eine im Sinne eines Alkohols reagieren kann.

Reagiert z. B. nur eine Hydroxylgruppe mit Salzsäure, so erhält man eine Verbindung der Formel $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{OH}$, welche als ein substituierter Äthylalkohol aufzufassen ist. Derartige Verbindungen wie

$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{OH}$ oder $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2\text{OH}$ oder $\text{CH}_2\text{J} - \text{CH}_2\text{OH}$ bezeichnet man als Chlor-, Brom- oder Jodhydrin, in diesem Falle Äthylenchlor-, Brom- resp. Jodhydrin. Und sie sind es, welche die Brücke zur Herstellung der übrigen Glykolderivate bilden, indem sich eben das Chloratom sehr leicht gegen andere Elementgruppen austauschen läßt.

Das Äthylenchlorhydrin besitzt die weitere charakteristische Reaktion, bei der Einwirkung von Alkali unter Chlorwasserstoffabspaltung ein Oxyd des Äthylens zu liefern, das sog. Äthylenoxyd:

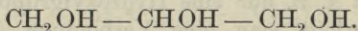


Die Konstitution dieser Verbindung geht aus dem Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf dasselbe hervor; es liefert nämlich Äthylenchlorid $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$, welcher Reaktion eine andere Formel nicht entsprechen würde.

Dreiwertige gesättigte Alkohole.

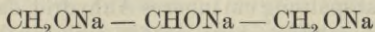
Treten drei Hydroxylgruppen unter Verteilung auf drei Kohlenstoffatome substituierend in einen Kohlenwasserstoff ein, so erhält man drei alkoholische Gruppen und damit einen dreiwertigen Alkohol.

Der Hauptrepräsentant dieser Klasse ist das Glycerin

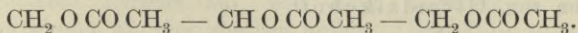


Seine Konstitution ist durch seine Bildung aus Allylalkohol $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$ bewiesen. Wie bei

den Glykolen schon hervorgehoben, besitzen die Olefine die Fähigkeit, durch vorsichtige Oxydation an den beiden Kohlenstoffatomen, welche mit doppelter Bindung untereinander gebunden sind, zwei Hydroxylgruppen zu addieren. Es ist deshalb beim Glycerin nachgewiesen, daß die drei Hydroxylgruppen auf die drei Kohlenstoffatome verteilt sind. Letzteres ist auch unter Berücksichtigung des Satzes, daß mehrere Hydroxylgruppen an einem Kohlenstoffatom nicht beständig sind, und aus der Bildung von Alkoholaten und Estern zu ersehen. Das Glycerin bildet z. B. ein Trinatriumglycerin:



und ein Triacetat:



Glycerin findet sich in Form seiner Ester mit Palmitin-, Stearin- und Oleinsäure in den tierischen und pflanzlichen Fetten. Bei der Verseifung dieser Glycerinester wird neben Seife das Glycerin gewonnen. Die Hauptmenge des Glycerins wird als Nebenprodukt bei der Stearinkerzenfabrikation erhalten.

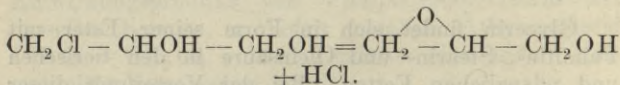
Das Glycerin ist eine dicke, sirupartige Flüssigkeit von süßem Geschmack, spez. Gew. 1,27; bei starker Kälte erstarrt es zu Kristallen, welche den Schm.-P. $+20^\circ$ zeigen. Diese Eigenschaft wird dazu benutzt, das Glycerin in absolut reinem Zustande zu erhalten.

Da im Glycerin drei alkoholische Hydroxylgruppen vorliegen, so ist es möglich, den Wasserstoff aller drei Hydroxylgruppen durch Metalle zu ersetzen und so Alkoholate zu bilden.

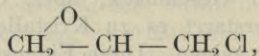
Im Einklang hiermit bildet das Glycerin auch Äther und Ester, und immer können drei Wasserstoffatome hierbei in Reaktion gebracht werden.

Ferner reagieren die Hydroxylgruppen mit Phosphorhalogenverbindungen unter Bildung von Chloriden. Man gelangt auch hier wieder zu Hydrinen: zu einem Monochlorhydrin $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$, zu einem Dichlorhydrin $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CHCl} - \text{CH}_2\text{OH}$ und einem Trichlorhydrin $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CHCl} - \text{CH}_2\text{Cl}$; letzteres kann auch als ein 1-, 2-, 3-Trichlorpropan aufgefaßt werden.

Analog, wie beim Äthylenchlorhydrin durch Chlorwasserstoffabspaltung ein inneres Anhydrid, das Äthylenoxyd, sich gebildet hat, erhält man auch aus dem Monochlorhydrin des Glycerins ein inneres Anhydrid, den sog. Glycidalkohol:



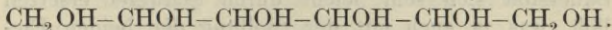
Wird die Hydroxylgruppe des Glycidalkohols auch noch durch Halogen, z. B. Chlor, ersetzt, so gelangt man zu einer Verbindung der Zusammensetzung



welche Epichlorhydrin genannt wird.

Es sind nun noch eine Reihe von Verbindungen bekannt, welche mehr als drei alkoholische Hydroxylgruppen enthalten, also vier-, fünf-, sechs- usw.-wertige Alkohole sind.

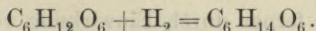
Von diesen allen ist nur noch der sechswertige, der sog. Mannit von Bedeutung. Derselbe besitzt die Formel



Wenn wir hierauf unsere Betrachtungen über die optische Isomerie auf Grund der Anwesenheit von asymmetrischen Kohlenstoffatomen anwenden, so finden wir, daß in dem Mannit vier solcher Kohlenstoffatome enthalten sind. In der Tat ist auch sowohl ein rechtsdrehender, wie ein linksdrehender, wie ein optisch inaktiver Mannit bekannt. Dadurch jedoch, daß in demselben mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome sind, treten noch Komplikationen in der Betrachtung der isomeren Formen auf, von deren eingehenden Besprechung wir hier absehen wollen. Diese Fälle stehen in so engem Zusammenhange mit dem Verhalten der Zuckerarten, daß es vorteilhafter ist, dieselben dort zu besprechen.

Der Mannit findet sich in der Natur ziemlich häufig; hauptsächlich ist er im eingetrockneten Saft von *Fraxinus ornus*, der sog. Manna, enthalten.

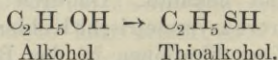
Er kann durch Reduktion von Trauben- und Fruchtzucker erhalten werden:



In seinem Verhalten entspricht er eben vollkommen allen den Anforderungen, die an eine Verbindung gestellt werden, welche sechs alkoholische Hydroxylgruppen enthält. Dieses ist vor allem durch die Bildung von Alkoholaten und Estern charakterisiert.

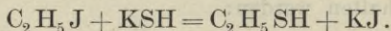
Thioalkohole.

Aus der anorganischen Chemie ist bekannt, daß Sauerstoff sich sehr leicht durch Schwefel ersetzen läßt, was ja auch mit der Stellung der beiden Elemente im periodischen System übereinstimmt. Auch in der organischen Chemie beobachten wir dasselbe; die organischen Schwefelverbindungen stimmen in ihrem chemischen Verhalten völlig mit den entsprechenden Sauerstoffverbindungen überein. Es ist deshalb auch möglich, in den Alkoholen die Hydroxylgruppe durch eine Hydrosulfidgruppe zu ersetzen:

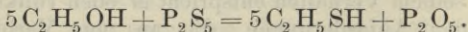


Verbindungen, welche eine derartige Hydrosulfidgruppe enthalten, werden Thioalkohole oder Merkapthane genannt. Die offizielle Nomenklatur bezeichnet sie durch Anhängen der Endsilbe thiol, z. B. Äthanthiol $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$.

Die Analogie der Thioalkohole mit den Alkoholen erhellt schon aus ihrer Bildungsweise, welche aus Halogenalkylen durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat erfolgt:

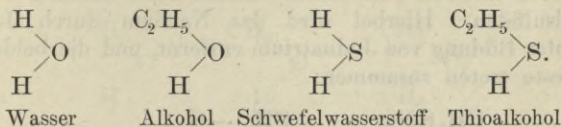


Sie entstehen ferner durch Einwirkung von Phosphor-pentasulfid auf die Alkohole:

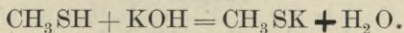


Letztere Reaktion ist eine in der organischen Chemie allgemein übliche Methode, um in einer Verbindung ein Sauerstoffatom durch ein Schwefelatom zu ersetzen.

Man kann sich die Alkohole so von Wasser ableiten, daß man ein Wasserstoffatom desselben durch eine Alkylgruppe ersetzt denkt. Wendet man die gleiche Ableitung auf den Schwefelwasserstoff an, so gelangt man zu den Thioalkoholen:



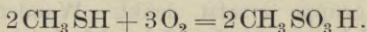
Entsprechend der Tatsache, daß das Wasser eine neutrale Verbindung, der Schwefelwasserstoff aber eine schwache Säure ist, zeigen auch die Thioalkohole im Vergleich mit den Alkoholen einen viel ausgesprocheneren Säurecharakter. Dies geht vor allem daraus hervor, daß der Wasserstoff der Hydrosulfidgruppe der Thioalkohole sich viel leichter durch Metalle ersetzen läßt, als der Wasserstoff der Hydroxylgruppe bei den Alkoholen. So läßt sich das Wasserstoffatom bei den Alkoholen nur durch die Einwirkung der Metalle selbst ersetzen, während die Thioalkohole schon mit wässrigen Alkalien, auch mit Blei- und Quecksilberoxyd reagieren unter Bildung von salzartigen Verbindungen, welche Mercaptiden genannt werden:



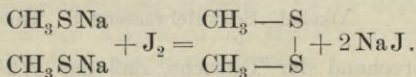
Ein Verhalten, das eben nur in dem sauren Charakter des Schwefelwasserstoffs seine Ursache hat.

Die Thioalkohole sind leicht bewegliche Flüssigkeiten von unangenehmem, knoblauchartigem Geruche.

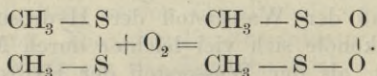
Sie besitzen eine leichte Oxydierbarkeit; so werden sie durch Salpetersäure zu Sulfonsäuren oxydiert:



Die Natriumverbindungen der Thioalkohole reagieren mit Jod oder Sulfurychlorid unter Bildung von Disulfiden. Hierbei wird das Natrium durch Jod unter Bildung von Jodnatrium entfernt, und die beiden Reste treten zusammen:



Die Disulfide werden leicht wieder zu Thioalkoholen reduziert, sie lassen sich aber auch durch Salpetersäure zu Disulfoxyden oxydieren:

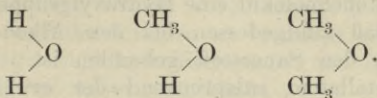


Die Bildung der Thioalkohole beschränkt sich natürlich nicht auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe, sondern es bilden solche auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe; doch besitzen diese kein allgemeines Interesse.

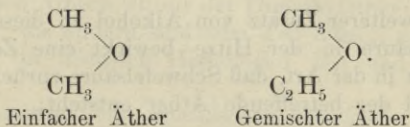
Äther.

Es ist schon bei den Alkoholen hervorgehoben worden, daß dieselben die Eigenschaft besitzen, anhydridartige Verbindungen zu bilden, welche aus zwei Molekülen durch Austritt von Wasser entstehen. Diese Verbindungen werden Äther genannt.

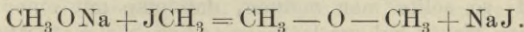
Im vorhergegangenen Abschnitte wurde erwähnt, daß man die Alkohole als Abkömmlinge des Wassers sich denken kann, indem ein Wasserstoffatom desselben durch eine Alkylgruppe ersetzt ist. Ersetzt man nun die beiden Wasserstoffatome durch Alkylgruppen, so erhält man die Äther:



Auf diese Weise entstehen die einfachen Äther, also solche Verbindungen, bei welchen die zwei Valenzen des Sauerstoffs durch zwei gleiche Radikale abgesättigt sind. Werden nun die Wasserstoffatome des Wassers durch verschiedene Radikale ersetzt, also die Sauerstoffvalenzen durch zwei verschiedene Radikale abgesättigt, so erhält man die sog. gemischten Äther:

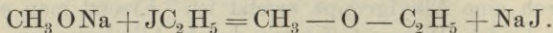


Die Äther werden dargestellt durch Einwirkung von Halogenalkyl auf Natriumalkoholat:



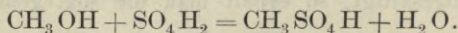
Mit Hilfe dieser Reaktion lassen sich auch die gemischten Äther sehr leicht herstellen; man hat nur darauf bedacht zu sein, daß die Alkylgruppe des Halogenalkyls verschieden ist von der des mit dem-

selben reagierenden Alkoholats. Als Beispiel diene Natriummethylat und Jodäthyl, man erhält auf diese Weise den Methyläthyläther:

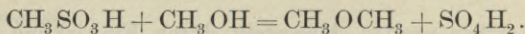


Es ist bei den Alkoholen nachgewiesen worden, daß im Alkoholmolekül eine Hydroxylgruppe enthalten ist und daß infolgedessen bei den Alkoholaten das Metall an den Sauerstoff gebunden ist. Wird nun dieses Metallatom entsprechend der erwähnten Reaktion durch Alkylrest ersetzt, so können in der neuen Verbindung die beiden Alkylgruppen nur an Sauerstoff gebunden sein, entsprechend der Formel $\text{R} - \text{O} - \text{R}$.

Eine weitere Darstellung der Äther besteht im Erhitzen der Alkohole mit konzentrierter Schwefelsäure. Zuerst bildet sich hierbei eine sog. Alkylschwefelsäure; z. B.:

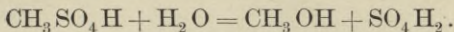


Ein weiterer Zusatz von Alkohol zu dieser Alkylschwefelsäure in der Hitze bewirkt eine Zersetzung derselben in der Art, daß Schwefelsäure zurückgebildet wird und der betreffende Äther entsteht:



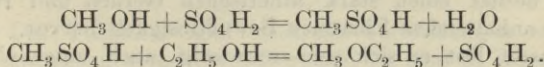
Da auf diese Weise Schwefelsäure regeneriert wird, so sollte man meinen, daß man mit einer geringen Menge Schwefelsäure eine beliebig große Menge Alkohol in Äther überführen kann. Diese Ansicht entspricht aber keineswegs den Tatsachen. Das erklärt sich daraus, daß bei der Bildung der Alkylschwefelsäure Wasser entsteht und das Wasser die

Alkylschwefelsäure wieder zersetzen kann in Alkohol und Schwefelsäure:



Im Verlauf der Reaktion wird natürlich die Quantität des gebildeten Wassers immer größer und dadurch die Schwefelsäure immer verdünnter. Mit der Zeit kann nun die Schwefelsäure so verdünnt werden, daß eine Bildung von Alkylschwefelsäure und damit auch eine solche von Äther unterbleibt.

Auch diese Darstellungsweise kann zur Bildung von gemischten Äthern verwendet werden. Man benutzt in diesem Falle zur Bildung der Alkylschwefelsäure den einen Alkohol und zur Zersetzung derselben einen andern; z. B.:

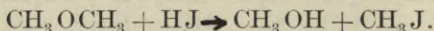


Von den Äthern ist nur der Dimethyläther $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ gasförmig; die andern sind zum Teil flüssig, zum Teil, und zwar die höchsten Homologen, fest und kristallinisch.

Sie besitzen ein spezifisches Gewicht, welches zwischen 0,7 und 0,8 liegt.

In ihrem chemischen Verhalten zeigen sie eine große Beständigkeit. Von Ammoniak, Alkalien, verdünnten Säuren, auch von metallischem Natrium werden sie in der Kälte nicht angegriffen; auch Phosphorpentachlorid wirkt in der Kälte nicht auf sie ein. Sie verwandeln sich aber beim Überhitzen mit Wasser in Gegenwart von etwas Säure, wie Schwefelsäure unter Wasseraufnahme, in die entsprechenden Alkohole

zurück. Jodwasserstoffsäure wirkt ebenfalls zersetzend auf dieselben ein, es entsteht der Alkohol und Alkyljodid:



Halogen wirkt nicht oxydierend, sondern substituierend. Salpetersäure wirkt oxydierend ein wie bei den Alkoholen.

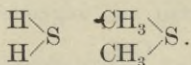
Äthyläther $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$ (Äthanoxyäthan). Derselbe wird nach der schon beschriebenen Methode aus Äthylalkohol und Schwefelsäure erhalten.

Der Äthyläther ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, welche bei $35,6^\circ$ siedet; er ist sehr leicht entzündlich und infolge seines niedrigen Siedepunkts bei gewöhnlicher Temperatur schon flüchtig; er besitzt einen stark ätherischen Geruch und ruft bei anhaltendem Einatmen Bewußtlosigkeit hervor. In Wasser löst er sich sehr schwierig, auch umgekehrt löst sich Wasser in Äther nur in geringem Maße. Beim Verdunsten von Äther entsteht starke Abkühlung. Im Laboratorium findet der Äther zum Auflösen und Umkristallisieren von vielen Verbindungen und zum Ausschütteln von solchen aus wässriger Lösung ausgedehnte Verwendung.

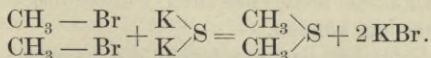
Thioäther.

Die Thioäther entsprechen in ihrer Zusammensetzung völlig den Äthern, wobei eben der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, genau wie die Thioalkohole den Alkoholen. Man kann sie sich deshalb auch in der schon bei den Thioalkoholen angegebenen Weise

von dem Schwefelwasserstoffe ableiten, wobei beide Wasserstoffatome desselben durch Alkylgruppen ersetzt sind:

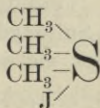


Auch hierbei unterscheidet man zwischen einfachen Thioäthern, das sind solche mit zwei gleichen Radikalen, und gemischten Thioäthern, das sind solche mit zwei verschiedenen Radikalen. Diese Formulierung der Thioäther entspricht der Bildungsweise derselben bei der Einwirkung von Kaliumsulfid auf Halogenalkyle:



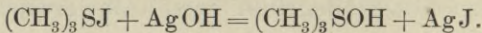
Die Thioäther sind neutrale Verbindungen von eigenartigem, widerlichem Geruche; sie sind in Wasser unlöslich. Mit Metallsalzen bilden die Thioäther charakteristische Doppelsalze $(\text{CH}_3)_2\text{SHgCl}_2$.

Die Thioäther vermögen eine Reihe von Reaktionen einzugehen, bei welchen die Wertigkeit des Schwefels einem steten Wechsel unterworfen wird, in dem er sowohl zweiwertig als auch vier- und sechswertig auftritt. Mit Jodalkylen verbinden sie sich zu sog. Sulfoniumjodiden, welche

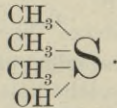


formuliert werden. Es ist also der Schwefel vierwertig. Mit feuchtem Silberoxyd reagieren dieselben

unter Bildung von Sulfoniumhydroxyden:

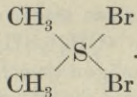


Diese bezeichnet man mit folgender Formel

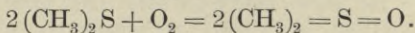


Diese Sulfoniumhydroxyde reagieren stark alkalisch und sind in Wasser löslich; sie geben mit Säuren wohlcharakterisierte Salze und kommen in der Stärke der Basizität den Alkalien gleich, weshalb sie auch durch Alkalien nicht aus den Sulfoniumjodiden erhalten werden können.

Die Thioäther besitzen ferner die Eigenschaft, sich mit Halogenen zu verbinden; z. B. geben sie mit Brom ein Dibromid der Formel

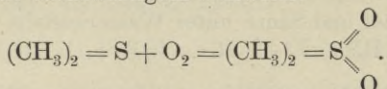


Auch hier ist der Schwefel vierwertig. Werden die Thioäther der Oxydation unterworfen, so kann man einen verschiedenen Reaktionsverlauf beobachten, je nachdem man mit gelinden oder mit starken Oxydationsmitteln arbeitet. Verdünnte Salpetersäure oxydiert dieselben zu einem Sulfoxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{S} = \text{O}$; hierbei tritt der Schwefel wieder vierwertig auf:



Bei stärkeren Oxydationsmitteln erhält man sowohl aus den Thioäthern, wie aus den Sulfoxyden die sog.

Sulfone mit sechswertigem Schwefel:

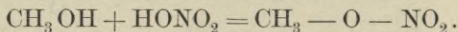


In der Reduktionsfähigkeit unterscheiden sich die Sulfoxyde wesentlich von den Sulfonen. Die Sulfoxyde lassen sich nämlich leicht zu Thioäthern reduzieren, während bei den Sulfonen diese Reaktion nicht möglich ist.

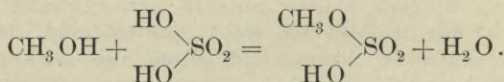
Ester.

Obwohl die Alkohole nicht ionisiert sind, da sie den elektrischen Strom nicht leiten, also auch nicht in Alkyl und Hydroxyl im Sinne der anorganischen Basen dissoziiert sind, z. B. $\text{CH}_3 \begin{array}{c} - \\ | \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} + \\ | \\ \text{OH} \end{array}$, so vermögen sie doch im Sinne der letzteren zu reagieren und mit Säuren neutrale salzartige Verbindungen zu bilden. Diese Reaktion unterscheidet sich aber in ihrem Verlaufe völlig von der der anorganischen Basen. Die letzteren reagieren momentan, es ist also eine Ionenreaktion, die Alkohole dagegen langsam, nach und nach, es ist also eine Molekularreaktion. Diese salzartigen neutralen Verbindungen, welche auf Grund einer derartigen Reaktion zwischen Alkohol und Säure entstehen, werden, wie schon erwähnt, Ester genannt. Es gibt nun Ester mit anorganischem und solche mit organischem Säurerest. In diesem Abschnitte sollen die Ester mit anorganischem Säurerest beschrieben werden, während die mit organischem Säurerest bei den betreffenden organischen Säuren werden behandelt werden.

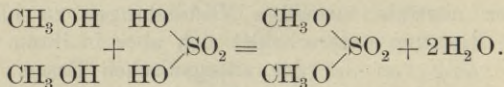
Die Esterbildung geht also in der Weise vor sich, daß Alkohol und Säure unter Wasseraustritt den Ester bilden; z. B.:



Man unterscheidet bei den mehrbasischen Säuren schon zwischen neutralen und sauren Salzen, je nachdem alle Wasserstoffionen der Säure oder nur ein Teil mit den Hydroxylionen der Basen in Reaktion getreten sind. Genau dasselbe findet bei den Estern statt. Es gibt saure und neutrale Ester; z. B.:

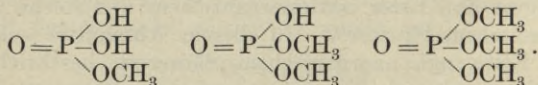


Diese Verbindung ist ein saurer Ester, da noch ein Wasserstoffion vorhanden ist, im Gegensatz zu:



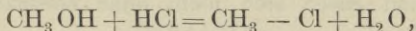
Diese Verbindung besitzt kein Wasserstoffion mehr und ist deshalb ein neutraler Ester.

Bei der Phosphorsäure als dreibasischer Säure kennt man dann drei Arten von Estern, in völligem Einklange mit den drei verschiedenen Salzen derselben:



Berücksichtigt man, daß die Bildung von Ester durch die Anwesenheit von H-Ionen bedingt ist, so

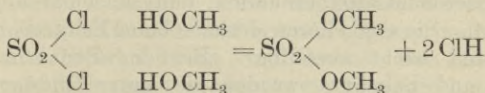
kann man auch die Halogenalkyle als Halogenwasserstoffester der Alkohole auffassen:



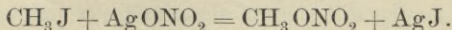
was auch ihrer Bildung aus Alkohol und Säure entspricht.

Im allgemeinen entstehen die Ester schon direkt durch Einwirkung der betreffenden Säure auf den Alkohol. Es wurde jedoch bei der Darstellung der Halogenalkyle bereits gezeigt, daß dieser Vorgang nicht quantitativ verläuft, sondern daß dabei ein Gleichgewichtszustand eintritt, wodurch eine weitere Bildung von Ester verhindert wird. Diesem Übelstande kann allerdings abgeholfen werden dadurch, daß man den Alkohol in starkem Überschusse verwendet.

Weitere allgemeine Bildungsweisen der Ester sind die Einwirkung des Alkohols auf das Chlorid der betreffenden Säure; z. B. Methylalkohol und Sulfurylchlorid:



und die Einwirkung der Silbersalze der betreffenden Säure auf Jodalkyl in der Hitze unter Bildung von Jodsilber:



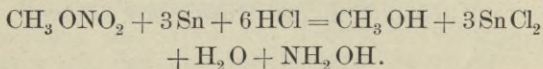
Sowohl in physikalischer als auch in chemischer Hinsicht unterscheiden sich die sauren und neutralen Ester voneinander. Die sauren Ester, auch Estersäure genannt, zeigen sich eben noch als Säuren, sie bilden

z. B. Salze. Sie sind aber meistens ziemlich leicht zersetzliche Substanzen, geruchlos, in Wasser leicht löslich und lassen sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen.

Die neutralen Ester sind vollständig neutrale Körper; sie sind in Wasser nahezu unlöslich, sieden ohne Zersetzung und besitzen meist einen angenehmen Geruch.

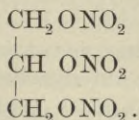
Die charakteristischste Eigenschaft besitzen die Ester in der Verseifung. Das ist ihre Aufspaltung in die betreffende Säure und den betreffenden Alkohol. Diese Reaktion ist bei dem Ester des Äthylalkohols mit der Essigsäure besonders genau studiert worden, und wir werden deshalb bei dieser Verbindung genauer darauf zurückkommen.

Die Ester der Salpetersäure sind leicht bewegliche Flüssigkeiten von angenehmem ätherischen Geruch, sie sind in Wasser nahezu unlöslich. Zu ihrem chemischen Verhalten ist zu bemerken, daß sie sehr viel Sauerstoff enthalten, den sie leicht abgeben können. Sie explodieren deshalb beim Erhitzen heftig. Sie sind leicht verseifbar. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure werden sie unter Bildung von Hydroxylamin zersetzt:



Die Salpetersäureester der einwertigen Alkohole sind nicht von Wichtigkeit, dagegen ist derjenige des dreiwertigen Alkohols, des Glycerins, von allgemeiner Bedeutung. Dasselbe findet unter dem Namen Nitroglycerin in der Sprengstofftechnik vielfache Ver-

wendung. Das Nitroglycerin ist das Trinitrat des Glycerins von der Formel

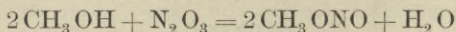


Die leichte Verseifung des Nitroglycerins zu Salpetersäure und Glycerin ist der Grund für diese Formulierung. Es ist deshalb der Name Nitroglycerin für diese Verbindung nicht richtig, da die Nitroverbindungen, wie wir später sehen werden, sich nicht verseifen lassen.

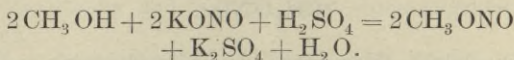
Die Herstellung des Nitroglycerins geschieht durch Einwirkung eines Gemisches von gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure auf Glycerin in bestimmtem Verhältnis unter Kühlung. Beim Versetzen mit Wasser scheidet sich das Nitroglycerin als ein schweres Öl ab. Seine allgemeine technische Verwendung stößt aber auf Schwierigkeiten, weil dasselbe eine Flüssigkeit ist und deshalb nur an Ort und Stelle verwendet werden kann, aber nicht transportfähig ist. Man war nun von Anfang an bestrebt, das zu umgehen, und hat mit der Zeit auch in der Tat ein Mittel gefunden, dieser Schwierigkeit abzuwehren. Man besitzt nämlich in der Kieselgur einen Stoff, welcher die Fähigkeit besitzt, Nitroglycerin aufzusaugen und damit eine weiche plastische Masse zu geben. Diese kommt unter dem Namen Dynamit in den Handel und spielt in der Sprengstofftechnik eine bedeutende Rolle.

Die Ester der salpetrigen Säure entstehen

durch Einleiten von Stickstofftrioxyd in den betreffenden Alkohol:



oder durch Einwirkung von Alkalinitrit und konzentrierter Schwefelsäure auf dieselben:



Sie entstehen dagegen nicht, oder wenigstens nur in untergeordneter Weise durch Einwirkung von Silbernitrit auf Halogenalkyle. Bei dieser Reaktion entstehen die isomeren Nitroverbindungen (siehe später).

Ihren Estercharakter beweisen sie durch die leichte Verseifbarkeit in Alkohol und salpetrige Säure.

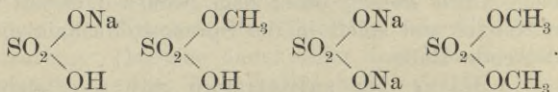
Die wichtigsten Verbindungen dieser Gruppe sind das Äthylnitrit und das Amylnitrit.

Äthylnitrit $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{ONO}$ ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von S.-P. 18° , brennbar mit heller weißer Flamme.

Amylnitrit $\text{C}_5 \text{H}_{11} \text{ONO}$ ist eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von S.-P. 96° .

Beide werden im Laboratorium zu synthetischen Arbeiten vielfach verwendet.

Von den Estern der Schwefelsäure existieren zwei verschiedene Ester, die neutralen und die sauren. Es ist dies im völligen Einklang damit, daß die Schwefelsäure eine zweibasische Säure ist und auch saure und neutrale Salze bildet:



Die neutralen Ester werden vorzugsweise aus den Silbersalzen und Jodalkylen, oder aus den Säurechloriden und Alkoholen hergestellt. Die sauren Ester entstehen direkt aus den Komponenten. Auch sie lassen sich als Ester leicht verseifen.

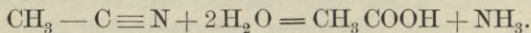
Von den Verbindungen dieser Gruppe haben wir die Äthylschwefelsäure $C_2H_5SO_4H$ schon bei der Ätherdarstellung kennen gelernt. Sie unterscheidet sich von der Schwefelsäure scharf darin, daß ihre Baryum-, Calcium- und Bleisalze in Wasser löslich sind. Es ist dies eine Methode, dieselbe von der Schwefelsäure zu trennen.

Die Ester des Cyanwasserstoffs: Da man die Halogenverbindung der Kohlenwasserstoffe auch als Ester der Alkohole mit Halogenwasserstoff ableiten kann, so kann man auch von dem den Halogenwasserstoffen so nahe verwandten Cyanwasserstoff Ester ableiten. Der Cyanwasserstoff vermag nun nach zwei Formeln zu reagieren, sowohl nach der Formel $H-C\equiv N$, als auch nach der Formel $C\equiv N-H$, eine Eigenschaft, welche man Tautomerie nennt, und welche bei anderer Gelegenheit eingehender besprochen werden wird. Es existieren demgemäß zwei verschiedene Ester, sowohl $CH_3-C\equiv N$ (I) als auch $C\equiv N-CH_3$ (II). Die Verbindungen vom Typus (I) werden Nitrile, die vom Typus (II) Isonitrile oder Carbylamine genannt.

Erhitzt man Jodalkyl mit Cyankalium, so erhält man in der Hauptsache eine andere Verbindung, als wenn man Jodalkyl mit Silbercyanid in Reaktion bringt. Beide Verbindungen unterscheiden sich aber scharf voneinander durch ihre Verseifungsprodukte.

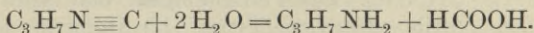
Diejenige Verbindung, welche aus Jodalkyl und

Cyankalium entsteht, gibt bei der Verseifung neben Ammoniak eine organische Säure mit der gleichen Kohlenstoffatomzahl, wie die betreffende Verbindung. Diejenige Verbindung, welche aus Jodalkyl und Silbercyanid entsteht, gibt bei der Verseifung Ameisensäure und ein primäres Amin der allgemeinen Formel $R - NH_2$, wo R ein Radikal ist, das ein Kohlenstoffatom weniger besitzt, als die zur Verseifung gelangende Verbindung. Stellt man für diese Verbindungen eine Formel auf Grund ihrer Verseifungsprodukte auf, so ergibt sich, daß eine Verbindung der Formel CH_3CN Ammoniak und eine organische Säure mit der gleichen Kohlenstoffatomzahl bilden kann, da die Verseifung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff eintritt, also an Stelle der mehrfachen Bindung

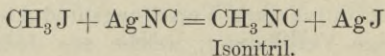
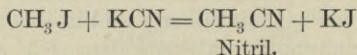


Die Verbindung der Formel $CH_3 - N \equiv C$ vermag infolgedessen kein Ammoniak zu bilden, sondern liefert ein Amin. Der abgespaltene Kohlenstoff oxydiert sich dann zu Ameisensäure.

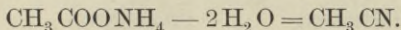
Es bildet sich also stets Ameisensäure, mag die Alkylgruppe auch eine noch so lange Kohlenstoffkette besitzen:



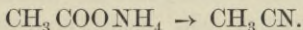
Es läßt sich also die Bildungsweise der Nitrile und Isonitrile folgendermaßen formulieren:



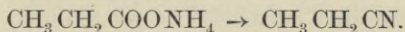
Die Nitrile entstehen ferner auch aus den Ammoniumsalzen ~~der~~ organischen Säuren bei der Destillation mit wasserentziehenden Mitteln, wie Phosphorpentoxyd:



Da sich die Nitrile nach dieser Reaktion einerseits aus organischen Säuren bilden, andererseits bei der Verseifung diese regenerieren, so werden sie auch für gewöhnlich nach der betreffenden Säure benannt, z. B. CH_3CN Acetonitril oder das Nitril der Essigsäure, da es eben aus essigsauerm Ammonium entsteht:



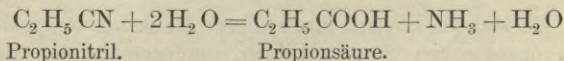
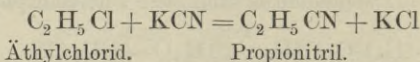
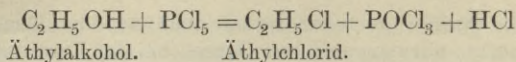
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ Propionitril oder das Nitril der Propionsäure, entstanden aus propionsauerm Ammonium:



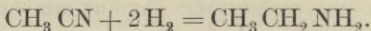
Die offizielle Nomenklatur bezeichnet sie durch Anhängen der Silbe -nitril an den Kohlenwasserstoff, dessen Radikal sie enthalten, z. B. CH_3CN Methannitril.

Die Nitrile sind zum Teil farblose Flüssigkeiten, zum Teil feste Körper von ätherischem Geruch, sie sind leichter als Wasser; die Anfangsglieder sind mit Wasser mischbar, die höheren nicht mehr.

Die Bildung der Nitrile aus den Halogenalkylen ist insofern von Wichtigkeit, als man mit ihrer Hilfe von einwertigen gesättigten Alkoholen zu den um ein Kohlenstoffatom reicheren Säuren der Essigsäurereihe gelangen kann, so z. B. von dem Äthylalkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ zur Propionsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.

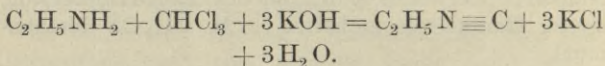


Die Nitrile addieren leicht Wasserstoff und gehen dann in primäre Amine über:



Die Isonitrile sind farblose, in Wasser kaum oder nur schwach lösliche Flüssigkeiten von eigenartigem, äußerst unangenehmem Geruche.

Außer der oben erwähnten Reaktion aus Jodalkyl und Silbercyanid entstehen sie auch durch die Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf primäre Amine:

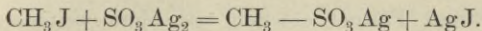


Eine Reaktion, welche infolge des penetranten Geruchs der betreffenden Isonitrile zum qualitativen Nachweis sowohl von Chloroform als auch von den Aminen benutzt werden kann. Einige Isonitrile besitzen auch die Eigenschaft, bei höherer Temperatur in Nitrile überzugehen.

Während sie gegen heißes Wasser und verdünnte Säure sehr unbeständig sind, zeigen sie gegen Alkalien große Beständigkeit.

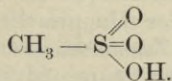
Sulfosäuren.

Läßt man auf Halogenalkyl Silbersulfit einwirken, so erhält man das Silbersalz einer sog. Alkylsulfosäure:

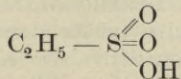


Die aus diesem Silbersalz freigemachte Verbindung ist identisch mit derjenigen, welche man bei der Oxydation der Thioalkohole erhält.

Die Darstellung der Sulfosäuren aus den Halogenalkylen und einem schwefligsauren Salz ließe darauf schließen, daß dieselben die sauren Ester der schwefligen Säure wären. Dem ist aber nicht so, denn dieselben lassen sich nicht verseifen, woraus unzweideutig hervorgeht, daß dieselben keine Ester sind. Aus der Bildung der Sulfosäuren bei der Oxydation der Thioalkohole muß man ferner annehmen, daß bei denselben der Schwefel an den Alkylrest, also direkt an Kohlenstoff gebunden ist, was auch daraus hervorgeht, daß sie sich auch wieder leicht zu Thioalkoholen reduzieren lassen. Man drückt also die Methylsulfosäure durch die Formel aus:

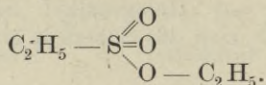


Die Äthylsulfosäure



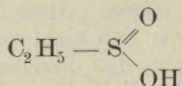
ist eine starke, leicht in Wasser lösliche Säure, welche

im stande ist, mit Alkoholen Ester zu bilden. Z. B. Äthylsulfosäureäthylester



Aus dieser Formel ersehen wir ohne weiteres, daß die Alkylgruppen verschieden mit dem Schwefelatom verbunden sind; das eine ist direkt mit demselben verbunden, das andere durch Sauerstoff, es muß also das eine bei der Verseifung abspaltbar sein, das andere nicht. Dem entspricht auch die Tatsache.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub entstehen zuerst Sulfinsäuren, z. B.:

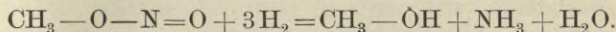


Äthylsulfinsäure, welche durch weitere Reduktion die Thioalkohole, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, geben.

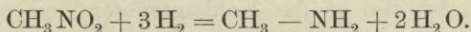
Nitroverbindungen.

Läßt man Silbernitrit auf Jodmethyl einwirken, so erhält man in der Hauptsache eine Verbindung, deren prozentische Zusammensetzung mit der eines Esters der salpetrigen Säure und Methylalkohol übereinstimmt. Für die Konstitution einer derartigen Verbindung sind zwei Reaktionen maßgebend. Würde ein Ester vorliegen, so müßte derselbe sich verseifen lassen; diese Reaktion tritt aber bei dem Einwirkungsprodukt des Jodmethyls auf Silbernitrit nicht ein, es ist also die Formel $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{N} = \text{O}$ ausgeschlossen.

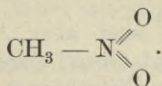
Die Ester der salpetrigen Säure geben bei der Reduktion entsprechend ihrer Formel $R - O - N = O$ Alkohol und Ammoniak. Z. B.:



Das erwähnte Produkt aus Silbernitrit und Jodmethyl liefert hierbei aber Methylamin, also ein primäres Amin:



Hieraus läßt sich der Schluß ziehen, daß in diesen Verbindungen der Stickstoff nicht mit Hilfe des Sauerstoffs an den Kohlenstoff gebunden sein kann, sondern daß derselbe eben direkt an ihn gebunden ist, genau wie wir es bei den Sulfosäuren zwischen dem Schwefel und Kohlenstoff gesehen haben. Dieser Tatsache entspricht dann die Formel

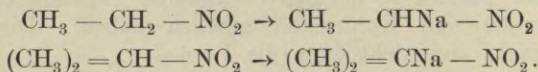


Diese Verbindungen enthalten also eine Elementgruppe, welche substituierend in den Kohlenwasserstoff eintreten kann. Diese Gruppe nennt man Nitrogruppe, $-NO_2$, und die Verbindungen, welche eine solche Nitrogruppe enthalten, Nitroverbindungen.

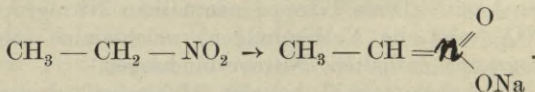
Wir haben sowohl bei den Halogensubstitutionsprodukten, als auch bei den Alkoholen gesehen, daß es für den Charakter der betreffenden Verbindungen von Einfluß ist, ob die substituierende Gruppe in einem Kohlenwasserstoff den Wasserstoff einer Methyl- (CH_3), oder einer Methylen- (CH_2), oder einer Methin- (CH) Gruppe ersetzt. Dasselbe ist auch bei den

Nitroverbindungen der Fall, und man unterscheidet im Einklange mit der Bezeichnungsweise, welche bei den Alkoholen gebraucht wird, zwischen primären, sekundären und tertiären Nitroverbindungen. Die primären Nitroverbindungen besitzen die Gruppe $-\text{CH}_2\text{NO}_2$, die sekundären $=\text{CHNO}_2$ und die tertiären $\equiv\text{CNO}_2$.

Bei den primären und sekundären Nitroverbindungen ist also an das Kohlenstoffatom, an welches die Nitrogruppe gebunden ist, noch Wasserstoff gebunden. Dieser Wasserstoff besitzt nun durch die Nachbarschaft der stark negativ wirkenden Nitrogruppe sauren Charakter und kann durch Metalle ersetzt werden. Z. B.:



In neuerer Zeit sind aber Anhaltspunkte dafür gefunden worden, auf Grund deren man den Metallverbindungen dieser Nitrokörper infolge intramolekularer Umlagerung eine andere Konstitution zuschreibt, wie den freien Nitrokörpern; in folgendem Sinne:

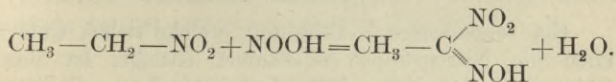


Die tertiären Nitroverbindungen, welche keinen solchen Wasserstoff mehr besitzen, vermögen auch keine solche Metallverbindung mehr zu liefern.

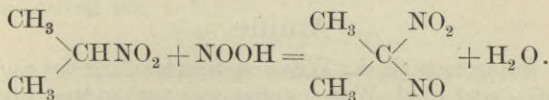
Auch gegen salpetrige Säure sind die Nitroverbindungen sehr reaktionsfähig. Die verschiedenen Nitroverbindungen unterscheiden sich auch in ihrem

Verhalten gegen dieses Reagenz in charakteristischer Weise.

Auf die primären Nitroverbindungen wirkt salpetrige Säure unter Bildung von Nitrolsäuren ein, deren Alkalisalze intensiv rot gefärbt sind:



Die sekundären reagieren mit salpetriger Säure unter Bildung von Pseudonitrolen, welche geschmolzen oder in Lösung blaue Farbe zeigen:



Die tertiären reagieren mit salpetriger Säure überhaupt nicht mehr.

Da sich die Nitroverbindungen aus den Halogenverbindungen und diese wieder aus den Alkoholen erhalten lassen, so kann das Verhalten der verschiedenen Nitrokörper auch zum Nachweis verwendet werden, ob ein primärer, sekundärer oder tertiärer Alkohol vorliegt, eine Reaktion, auf welche bei den Alkoholen schon verwiesen wurde. Die Nitroverbindungen sind farblose Flüssigkeiten, welche unzersetzt destillierbar sind. Sie lösen sich in Wasser kaum. Von den Salpetrigsäureestern unterscheiden sie sich schon in ihrem Siedepunkt, da sie wesentlich höher sieden als diese. Es sind sowohl Mononitroverbindungen bekannt, d. h. solche, welche die Nitrogruppe nur einmal enthalten, als auch Polynitrover-

bindungen, d. h. solche, welche die Nitrogruppe mehrmals enthalten:

CH_3NO_2 Nitromethan, $\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$ Dinitromethan.

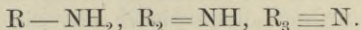
$\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ Trinitromethan oder Nitroform,

$\text{C}(\text{NO}_2)_4$ Tetranitromethan.

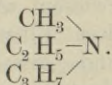
Eine eigenartige Verbindung, welche neben Chlor noch die Nitrogruppe substituiert enthält, ist das Chlorpikrin CCl_3NO_2 . Dasselbe leitet sich vom Chloroform ab, in welchem der einzig vorhandene Wasserstoff durch die Nitrogruppe ersetzt ist.

Amine.

Im Ammoniak, der Wasserstoffverbindung des Stickstoffs, sind drei Wasserstoffatome vorhanden; diese besitzen die Eigenschaft, sich durch organische Radikale ersetzen zu lassen. Man gelangt auf diese Weise zu Verbindungen der allgemeinen Formeln



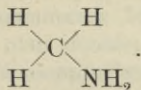
Hierbei ist nicht nötig, daß die drei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch drei gleiche organische Radikale ersetzt sein müssen, sondern es können auch verschiedene sein; z. B.:



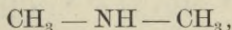
Man nennt diese Verbindungen, welche sich in der eben beschriebenen Weise von Ammoniak ableiten, Amine, und zwar diejenigen, welche statt eines Wasserstoffs im Ammoniak eine Alkylgruppe besitzen, primäre

Amine, diejenigen, welche durch Eintritt von zwei und drei Alkylgruppen in das Ammoniak entstehen, sekundäre und tertiäre Amine.

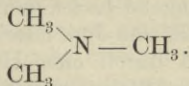
Die Amine lassen sich aber auch von den Kohlenwasserstoffen abgeleitet denken, indem Wasserstoffatome derselben durch die einwertige NH_2 -Gruppe ersetzt sind; hierbei entstehen primäre Amine:



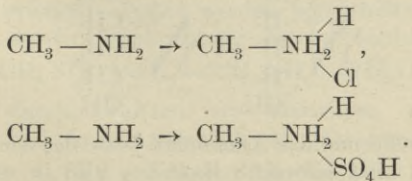
Bei den sekundären Aminen tritt die zweiwertige NH-Gruppe substituierend in zwei Moleküle Kohlenwasserstoff ein, z. B.:



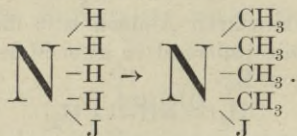
und bei den tertiären Aminen tritt der dreiwertige Stickstoff in drei Moleküle Kohlenwasserstoff ein, z. B.:



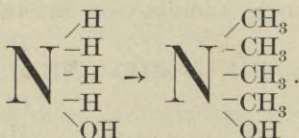
Es ist aus der anorganischen Chemie bekannt, daß das Ammoniak sich mit Säuren leicht zu Salzen vereinigt, denen das Ammoniumhydroxyd als Base zugrunde liegt. In viel ausgesprochenerer Weise ist dies bei den Aminen der Fall. So geben die Amine mit Leichtigkeit durch Addition von Säuren Salze; z. B.:



Hierbei findet gleichzeitig ein Übergang des dreiwertigen Stickstoffs in den fünfwertigen statt. Das tertiäre Amin, Trimethylamin, besitzt ferner die Fähigkeit, mit Jodmethyl, unter Bildung einer schön charakterisierten Verbindung, dem Tetramethylammoniumjodid $N(CH_3)_4J$, zu reagieren. Diese Verbindung, ebenfalls mit fünfwertigem Stickstoff, ist entsprechend dem Ammoniumjodid zusammengesetzt und läßt sich von diesem ableiten, wenn man alle Wasserstoffatome desselben durch Alkylgruppen ersetzt annimmt:



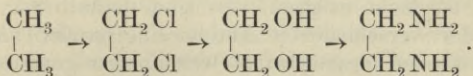
Derartige Verbindungen nennt man quarternäre Ammoniumverbindungen. Es ist möglich, das Halogen, im vorliegenden Falle das Jod durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd durch eine Hydroxylgruppe zu ersetzen. Auf diese Weise erhält man das Tetramethylammoniumhydroxyd, welches sich ebenso von dem hypothetischen Ammoniumhydroxyd durch Ersatz der Wasserstoffatome durch Alkylgruppen ableiten läßt, wie das Tetramethylammoniumjodid von Ammoniumjodid:



Während nun das Ammoniak bezw. das Ammoniumhydroxyd eine schwache Base ist, also in wässriger

Lösung nur wenig in die Ionen NH_4^+ und OH' zerfallen ist, sind die quarternären Ammoniumbasen starke Basen, die schon in $\frac{1}{100}$ normaler Lösung nahezu vollständig dissoziiert sind und deshalb in ihrer Stärke den Alkalihydroxyden gleichkommen.

Faßt man die Amine als Kohlenwasserstoffe auf, in denen ein Wasserstoff durch die Aminogruppe ersetzt ist, so kann man auch solche Verbindungen ableiten, welche aus den Kohlenwasserstoffen durch Ersatz von mehreren Wasserstoffatomen durch mehrere Aminogruppen entstehen. Es sind dies den Polyhalogen- und Polyhydroxylverbindungen völlig analoge Verbindungen; z. B.:



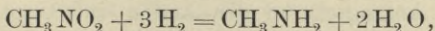
Hierbei ist zu bemerken, daß Verbindungen, welche mehrere Aminogruppen an einem Kohlenstoffatom gebunden enthalten, nicht bekannt sind.

Dementsprechend nennt man auch diejenigen Verbindungen, welche eine Aminogruppe enthalten, Monamine, diejenigen, welche zwei und mehr enthalten, Diamine und Polyamine.

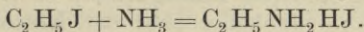
Monamine.

Die primären Amine werden hergestellt:

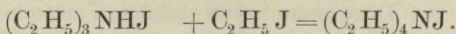
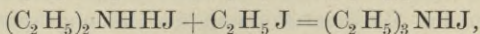
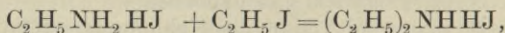
1. durch Reduktion der Nitroverbindungen:



2. durch Erhitzen von wässrigem oder alkoholischem Ammoniak mit Halogenalkyl:

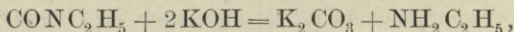


Hierbei bleibt aber die Reaktion nicht stehen. Auf dieses primäre Amin wirkt weiteres Jodalkyl ein, es bildet sich ein sekundäres, ein tertiäres Amin und zuletzt eine quarternäre Ammoniumverbindung:

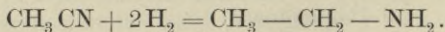


Man kann aber durch Ausprobieren der Temperatur und der Quantität den Reaktionsverlauf so leiten, daß in der Hauptsache dasjenige Amin sich bildet, welches man sucht. Ausschließlich dasselbe zu erhalten, ist nicht möglich. Es sind deshalb zur Trennung der verschiedenen Amine eine größere Anzahl von Methoden ausgearbeitet, welche aber genauer auszuführen hier zu weit führen würde.

3. Durch Kochen der Isocyan säureester mit Kalilauge:



4. durch Reduktion der Nitrile:

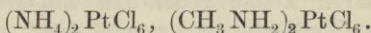


Auf einige untergeordnete Reaktionen, welche zur Bildung von Aminen führen, werden wir später, bei Besprechung der Verbindungen, aus denen sie entstehen, noch näher eingehen.

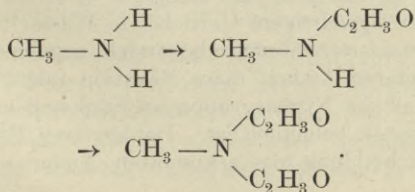
Die Anfangsglieder der Amine sind Gase, brennbar und in Wasser sehr leicht löslich, sie besitzen stark ammoniakalischen Geruch. Die folgenden Glieder sind niedrig siedende Flüssigkeiten, in Wasser noch leicht löslich. Je höher aber der Kohlenstoffgehalt

wird, desto höher wird auch der Siedepunkt und zugleich nimmt die Löslichkeit in Wasser ab, so daß die höchsten Glieder dieser Klasse in Alkohol und Äther leicht lösliche, in Wasser unlösliche Substanzen von hohem Siedepunkte und keinem ausgesprochenen Geruche sind. Die Ammoniumbasen sind leicht zerfließliche, feste Körper.

In ihrem chemischen Verhalten zeichnen sie sich, wie schon erwähnt, durch ihren ausgesprochen basischen Charakter aus. Sie verhalten sich hierbei genau wie Ammoniak. Die entstehenden Salze sind weiße, kristallinische Verbindungen, welche sich in Wasser leicht lösen, zum Teil sogar hygroskopisch sind. Die salzsauren Salze bilden mit Platinchlorid, Goldchlorid usw. wohlcharakterisierte Doppelsalze, welche in ihrer Zusammensetzung völlig dem Ammoniumplatinchlorid entsprechen:



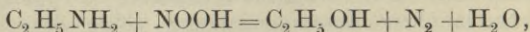
Von den Salzen der Amine unterscheiden sich diejenigen Verbindungen, welche durch Ersatz eines oder beider Wasserstoffatome der Aminogruppe durch Säureradikale entstehen, z. B. durch den Acetylrest



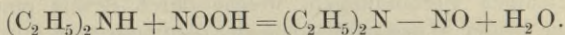
Bei den primären Aminen können entsprechend den zwei Wasserstoffatomen zwei Acetylreste, bei den

sekundären dagegen nur ein Acetylrest in die Amino-
gruppe substituierend eintreten. Bei den tertiären
Aminen ist kein Wasserstoff mehr vorhanden, welcher
an den Stickstoff direkt gebunden ist, es kann also
auch kein Acetylrest mehr eintreten. Diese Reaktion
kann als Methode zum Nachweis benutzt werden, ob
ein primäres, sekundäres oder tertiäres Amin vorliegt;
man hat eben nur die Verbindung zu analysieren und
sieht dann sofort, ob eine oder zwei Acetylgruppen
eingetreten sind.

Eine derartige Unterscheidung der Amine ist auch
mit Hilfe der salpetrigen Säure leicht und in scharfer
Weise möglich. Die primären Amine geben mit sal-
petriger Säure unter Stickstoffentwicklung Alkohole:



die sekundären Amine geben mit salpetriger Säure
Nitrosamine, Verbindungen, welche durch die Gruppe
 $\text{N} - \text{N} = \text{O}$ charakterisiert sind:

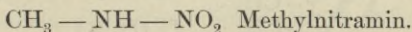


Diese Nitrosamine sind hellgelbe neutrale Flüssig-
keiten von eigenartigem Geruche, in Wasser unlöslich.
Mit konzentrierter Salzsäure behandelt, entstehen wieder
die sekundären Amine; diese Reaktion führt zur An-
nahme, daß die Nitrosogruppe an Stickstoff und nicht
an Kohlenstoff gebunden ist. Im letzteren Falle wäre
eine Zurückbildung des sekundären Amins nicht gut
erklärbar.

Tertiäre Amine reagieren mit salpetriger Säure
nicht. Die primären Amine reagieren ferner mit Chloro-

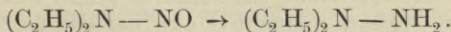
form und Kalilauge unter Bildung von Isonitrilen, wie bei diesen schon besprochen worden ist.

Nicht allein, daß sich die Wasserstoffatome der Aminogruppe durch Acetyl- und andere Säurereste ersetzen lassen, sie können auch durch andere Elementgruppen substituiert werden. Man erhält so bei der Einwirkung von Salpetersäure Verbindungen, bei denen statt eines Wasserstoffatoms eine Nitrogruppe vorhanden ist. Diese Verbindungen heißen Nitramine; z. B.:



Bei der Reduktion dieser Verbindungen erhält man Körper, welche sich von den Aminen durch Ersatz eines Wasserstoffs der Aminogruppe durch eine zweite Aminogruppe ableiten lassen. Es sind dies alkylierte Hydrazine, Verbindungen, welche auch vom Hydrazin oder Diamid $\text{NH}_2 - \text{NH}_2$ durch Ersatz eines Wasserstoffs desselben entstanden gedacht werden können.

Bei der Reduktion der Nitrosamine erhält man ebenfalls Hydrazine, aber solche, welche zwei Alkylgruppen enthalten:

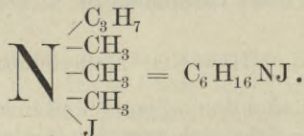


Die Formulierung dieser Hydrazine ergibt sich aus diesen Bildungsweisen, denn es ist bei den Nitrosaminen schon nachgewiesen worden, daß die beiden Stickstoffatome direkt miteinander gebunden sein müssen, es muß dies also auch bei den Hydrazinen der Fall sein.

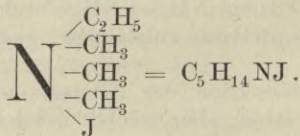
Ein weiterer Nachweis, ob ein primäres, sekundäres oder tertiäres Amin vorliegt, ergibt sich durch

die Aufnahmefähigkeit derselben von Jodalkylen. Eine Verbindung der empirischen Formel C_3H_9N kann ein Propylamin $C_3H_7NH_2$, also ein primäres Amin, oder ein Methyläthylamin $(CH_3)(C_2H_5)NH$, also ein sekundäres Amin, oder endlich ein Trimethylamin $(CH_3)_3N$, also ein tertiäres Amin sein.

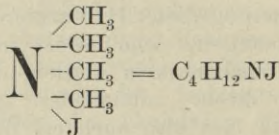
Das Propylamin als primäres Amin nimmt drei Moleküle Jodmethyl auf und gibt die Verbindung



Das Methyläthylamin als sekundäres Amin nimmt zwei Moleküle Jodmethyl auf und gibt die Verbindung



Das Trimethylamin als tertiäres Amin nimmt nur noch ein Molekül Jodmethyl auf, um die Verbindung



zu bilden.

Die Analyse des Produktes, welches bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die Verbindung der Formel

C_3H_9N entsteht, gibt nun Aufschluß darüber, wie viele Moleküle Jodmethyl von derselben aufgenommen wurden, und daraus läßt sich dann leicht ersehen, ob ein primäres, sekundäres oder tertiäres Amin vorliegt. Von den Aminen sind hauptsächlich die verschiedenen Methylamine von Wichtigkeit.

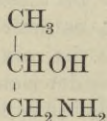
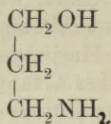
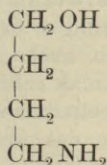
Methylamin, CH_3NH_2 , entsteht bei manchen Zersetzungen organischer Verbindungen, es findet sich deshalb auch in der Heringslake. Es ist ein dem Ammoniak sehr ähnliches Gas, unterscheidet sich aber von demselben schon wesentlich dadurch, daß es brennbar ist, das Ammoniak aber nicht. Es ist ferner im Gegensatz zum Ammoniak im Wasser leichter löslich und stärker basisch.

Dimethylamin, $(CH_3)_2NH$, ist ebenfalls ein Gas. Es entsteht, wie wir später sehen werden, bei der Zersetzung von Paranitrosodimethylanilin mit Natronlauge.

Trimethylamin, $(CH_3)_3N$, findet sich in der Natur ziemlich verbreitet, so in verschiedenen Pflanzen; ferner neben Methylamin in der Heringslake. Es entsteht bei der Destillation der Schlempe neben Ammoniak, Dimethylamin usw. Es ist ein ammoniakalisch, fischartig riechendes Gas.

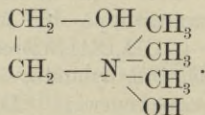
Von denjenigen Verbindungen, welche neben der Aminogruppe noch ein anderes Element oder eine andere Elementgruppe im Molekül enthalten, wie z. B. $CH_2Br-CH_2NH_2$ Bromäthylamin, oder $CH_2OH-CH_2NH_2$ Oxäthylamin, sind nur solche vom letzteren Typus bemerkenswert. Dieselben enthalten also neben der Aminogruppe noch eine Hydroxylgruppe. Diese kann nun an das Kohlenstoffatom gebunden sein, welches neben dem steht, das die Aminogruppe enthält; die Hydroxylgruppe steht dann

in Nachbarstellung zur Aminogruppe und man bezeichnet diese Stellung durch Vorsetzen eines griechischen β . Jedes weitere Kohlenstoffatom wird mit einem griechischen Buchstaben in der Reihenfolge des Alphabets versehen, so daß man γ , δ , ε usw. Verbindungen besitzt:

 β Oxypropylamin γ Oxypropylamin δ Oxyäthylamin.

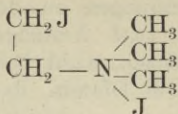
Die offizielle Nomenklatur numeriert auch hier wieder die Kohlenstoffatome und spricht dann von 1,2 Propanolamin, 1,3 Propanolamin und 1,4 Butanolamin.

Diese Oxamine, auch Hydramine genannt, sind deshalb von Wichtigkeit, weil mehrere Derivate derselben in der Natur, hauptsächlich in dem tierischen Organismus vorkommen. Hierher gehört vor allem das Cholin, ein Äthanoltrimethylammoniumhydroxyd der Formel

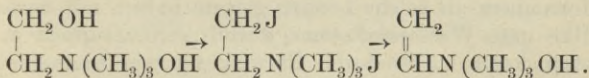


Dasselbe ist als sog. Lecithin in Form seiner Glycerinphosphorsäureester in der Galle, im Hirn, im Eidotter usw. enthalten.

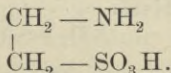
Wird das Cholin mit Jodwasserstoff in ein Jodid



übergeführt und dieses mit feuchtem Silberoxyd behandelt, so gelangt man unter Wasserabspaltung zu einer Verbindung, welche sich ebenfalls in der Gehirnschubstanz vorfindet, zu dem Neurin. Dieses ist ein Trimethylvinylammoniumhydroxyd:



In der Galle vieler Tiere findet sich noch eine Verbindung, welche neben der Aminogruppe die Sulfosäuregruppe enthält, das Taurin. Es ist dies eine Aminoäthansulfosäure:

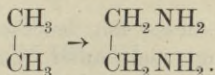


Dieser Körper ist insofern interessant, weil er sowohl Säure als Base zugleich sein muß; er zeigt deshalb, weil eben sich die Sulfosäuregruppe und die Aminogruppe gegenseitig absättigen, neutrale Reaktion. Mit Säuren vermag er keine Salze zu geben, dagegen gibt er mit Alkalien solche; dieselben sind aber sehr unbeständig.

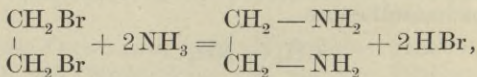
Diamine.

Die Diamine lassen sich von den Kohlenwasserstoffen durch Ersatz von zwei Wasserstoffatomen durch

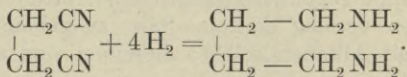
zwei Aminogruppen ableiten. Hierbei ist entsprechend den Hydroxylverbindungen zu bemerken, daß Verbindungen, welche zwei Aminogruppen am selben Kohlenstoffatom besitzen, nicht bekannt sind; es gibt also von Methan kein Diamin, dagegen vom Äthan:



Zur Darstellung der Diamine lassen sich natürlich alle diejenigen Reaktionen verwenden, welche wir bei Monaminen als solche kennen gelernt haben, mit deren Hilfe man Wasserstoffatome durch Aminogruppen ersetzen kann. Also durch Einwirkung von Ammoniak auf Halogenalkyl. Erhitzt man Äthylenbromid $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2\text{Br}$ mit alkoholischem Ammoniak auf 100° , so erhält man das Äthylendiamin:



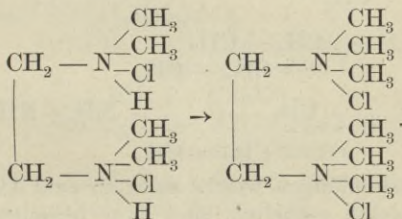
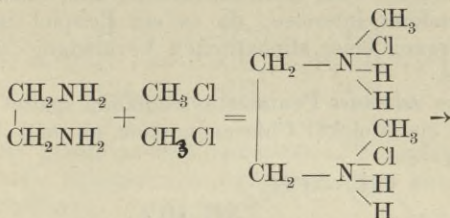
oder durch Reduktion von Nitrilen. Behandelt man Äthylencyanid $\text{CH}_2\text{CN} - \text{CH}_2\text{CN}$ mit metallischem Natrium in heißer alkoholischer Lösung, so erhält man das Butylendiamin:



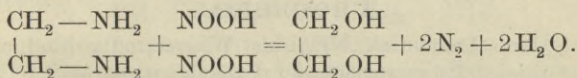
In ihrem chemischen Verhalten zeigen sie natürlicherweise völlige Übereinstimmung mit den Monaminen.

Sie reagieren leicht mit Halogenalkyl und geben

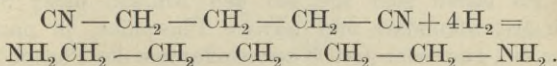
auf diese Weise primäre, sekundäre und tertiäre Diamine:



Sie reagieren im Sinne der primären Amine mit salpetriger Säure unter Bildung von Glykolen:

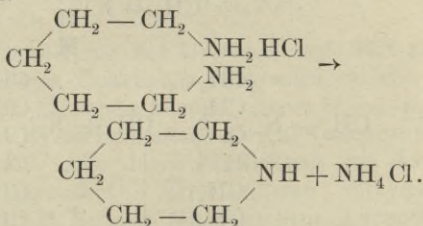


Diese Diamine entstehen zum Teil bei der Fäulnis des Fleisches und werden mit dem Namen Ptomaine bezeichnet. Das wichtigste Diamin ist das Pentamethyldiamin, auch Kadaverin genannt. Seine Konstitution ist auf Grund seiner Synthese aus Trimethylencyanid folgendermaßen:



Das Verhalten des salzsauren Salzes des Pentamethylendiamin beim Erhitzen verleiht demselben noch ein besonderes Interesse, da es ein Beispiel ist für den Übergang einer aliphatischen Verbindung in eine cyclische.

Dieses salzsaure Pentamethylendiamin spaltet beim Erhitzen ein Molekül Chlorammonium ab und liefert Piperidin:



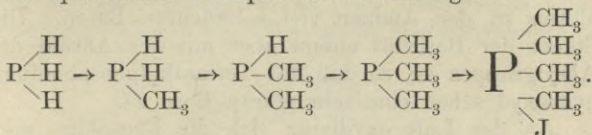
Verbindungen, welche mehr als zwei Aminogruppen im Molekül enthalten, sind zwar bekannt, aber nicht von allgemeinem Interesse.

Phosphine.

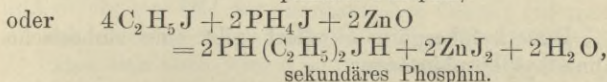
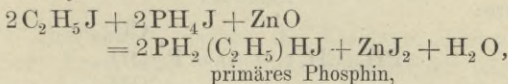
Dem Ammoniak NH_3 als Wasserstoffverbindung des Stickstoffs entspricht der Phosphorwasserstoff PH_3 als Wasserstoffverbindung des Phosphors. Auch in der organischen Chemie lassen sich zwischen beiden Elementen übereinstimmende Verbindungen erhalten. Durch Ersatz der Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Alkyle erhält man die Amine, durch Ersatz derer des Phosphorwasserstoffs die Phosphine.

Es lassen sich wie bei den Aminen nicht nur primäre, sekundäre und tertiäre Phosphine, je nachdem ein, zwei oder drei Wasserstoffatome des Phosphor-

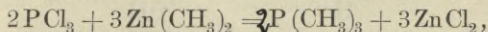
wasserstoffs durch Alkyl ersetzt sind, erhalten, sondern auch quarternäre Phosphoniumverbindungen:



Die primären und sekundären Phosphine erhält man beim Erhitzen von Jodphosphonium mit Jodalkyl und Zinkoxyd:

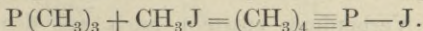


Die tertiären Phosphine entstehen beim Behandeln von Phosphortrichlorid mit Zinkmethyl:

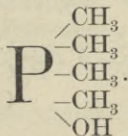


oder durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Jodalkyl: $\text{PH}_3 + 3 \text{CH}_3\text{J} = \text{P}(\text{CH}_3)_3 + 3 \text{HJ}$.

Die Phosphoniumverbindungen entstehen durch Vereinigung von tertiären Phosphinen mit Halogenalkyl:

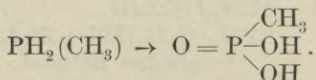


Aus diesem wird mit feuchtem Silberoxyd das Tetramethylphosphoniumhydroxyd erhalten:

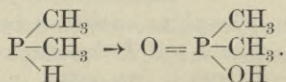


Die Phosphine sind entsprechend dem geringen basischen Charakter des Phosphorwasserstoffs im Verhältnis zu den Aminen viel schwächere Basen. Die Stärke der Basizität nimmt aber mit der Anzahl der Alkylgruppen zu, so daß das Tetraalkylphosphoniumhydroxyd schon eine sehr starke Base ist.

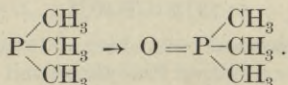
An der Luft oxydieren sich die Phosphine sehr leicht unter Bildung von alkylierten Phosphinsäuren. So gibt Monomethylphosphin bei der Oxydation eine Monomethylphosphinsäure, dies ist eine zweibasische Säure:



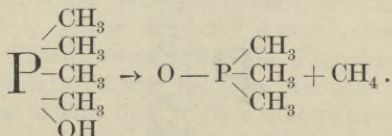
Dimethylphosphin oxydiert gibt eine einbasische Dimethylphosphinsäure:



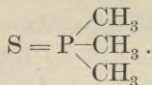
Trimethylphosphin dagegen gibt Trimethylphosphin-oxyd:



Dieselbe Verbindung entsteht auch aus dem Tetramethylphosphoniumhydroxyd durch Erhitzen desselben, nebenbei bildet sich Methan:

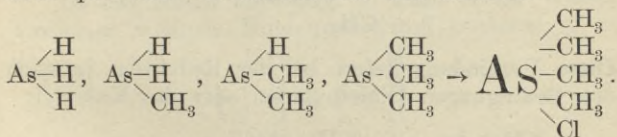


Dieses Trimethylphosphinoxyd ist eine unzersetzt destillierbare Flüssigkeit von sehr beständigem Charakter. Mit Schwefel bildet es ein Trimethylphosphinsulfid:



Arsine.

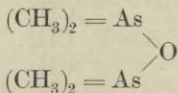
Die Ähnlichkeit, welche die Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon untereinander zeigen, und welche uns aus der anorganischen Chemie bekannt ist, zeigt sich auch wieder in der organischen Chemie. So leiten sich auch vom Arsenwasserstoff AsH_3 Alkylverbindungen ab, welche durch Ersatz der Wasserstoffatome durch Alkyle entstanden sind und welche Arsine genannt werden. Auch hier unterscheidet man zwischen primären, sekundären und tertiären Arsinen, auch quaternäre Arsoniumbasen sind bekannt:



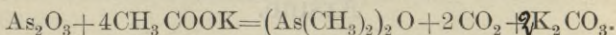
Außer diesen Arsinen gibt es noch einige andere organische Arsenverbindungen, welche zum Teil das Ausgangsmaterial zur Herstellung dieser Arsine bilden. Diese Verbindungen werden Kakodylverbindungen genannt.

Destilliert man essigsaures Kalium mit Arsen-trioxyd, so erhält man ein an der Luft rauchendes

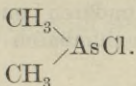
und selbstentzündliches Destillat, aus welchem mit Salzsäure und nachherigem Versetzen mit Natronlauge eine Flüssigkeit isoliert werden kann, welche die Zusammensetzung



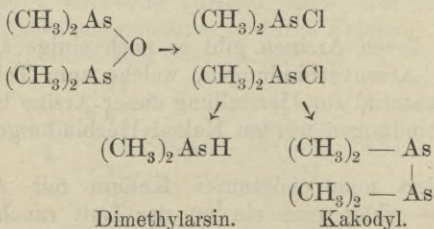
besitzt und den Namen Kakodyloxyd hat:



Dieses Kakodyloxyd besitzt einen betäubenden, Übelkeit erregenden Geruch, es ist unzersetzt destillierbar und von neutraler Reaktion. Bei der Einwirkung von Salzsäure erhält man eine Flüssigkeit, welche noch viel betäubender riecht und deren Dampf an der Luft selbstentzündlich ist. Sie ist das sog. Kakodylchlorid der Formel

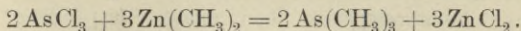


Diese Verbindung liefert bei der Reduktion je nach den Bedingungen Dimethylarsin oder das Kakodyl:



Auch diese Verbindung zeigt die Giftigkeit und den entsetzlich widerlichen Geruch, der allen organischen Arsenverbindungen eigen ist.

Tertiäre Arsine erhält man analog der Bildung tertiärer Phosphine aus Arsenrichlorid und Zinkalkyl:



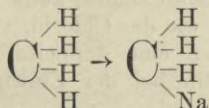
Die Arsine lassen sich zu, den Phosphinsäuren analog, zusammengesetzten Arsinsäuren oxydieren.

Auch vom Antimon sind sog. Stibine bekannt. Z. B.: $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$, doch nicht von Interesse.

Metallorganische Verbindungen.

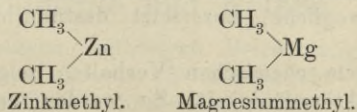
Unter metallorganischen Verbindungen versteht man solche Verbindungen, bei welchen ein Metall direkt mit dem Kohlenstoff verbunden ist. Derartige Verbindungen lassen sich natürlich auch von den Kohlenwasserstoffen schematisch ableiten, daß eben Wasserstoffatome derselben durch Metalle ersetzt sind.

Ist das Metall einwertig, so kann es ein Wasserstoffatom in einem Kohlenwasserstoff ersetzen:

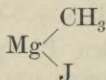


Methan. Methylnatrium.

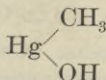
Ist das Metall mehrwertig, so substituiert es je ein Wasserstoffatom mehrerer Kohlenwasserstoffe:



Außer derartigen Verbindungen sind auch solche bekannt, welche neben dem Alkyl noch Halogen- oder eine Hydroxylgruppe enthalten, welche also mit dem Typus der Ammonium- und Phosphoniumjodide und Hydroxyde eine gewisse Ähnlichkeit haben:

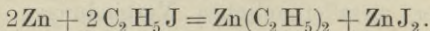


Magnesiumjodmethyl.

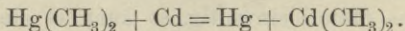


Methylquecksilberhydroxyd.

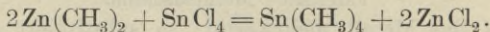
Die metallorganischen Verbindungen entstehen durch Behandeln von Halogenalkyl mit dem betreffenden Metall. Auf diese Weise entstehen Zink-, Magnesium- und Quecksilberalkyl:



Aus diesen Verbindungen lassen sich dann die anderen durch Umsetzung erhalten, so entsteht z. B. das Kadmiummethyl durch Einwirkung von Kadmium auf Quecksilbermethyl:



Statt der Metalle selbst kann auch eine Verbindung derselben, wie das Chlorid, verwendet werden; es findet dann eben eine doppelte Umsetzung statt. Diese tritt z. B. ein bei der Einwirkung von Zinnchlorid auf Zinkmethyl:

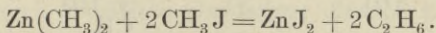


Die metallorganischen Verbindungen sind farblose, leicht bewegliche, unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten.

In ihrem chemischen Verhalten zeigen sie eine große Reaktionsfähigkeit. Sie werden zum Teil durch

Wasser zersetzt, wie z. B. Magnesium- und Zinkalkyle, zum Teil aber reagieren sie mit Wasser nicht, wie das Quecksilbermethyl. Sie reagieren sehr leicht mit allen Verbindungen, welche eine C=O-Gruppe enthalten, wie Aldehyde, Ketone und Säuren, Reaktionen, auf welche wir später noch zurückkommen werden. Sie finden deshalb zu organischen Synthesen vielfach Verwendung. Bei den Alkylmetallhydroxyden findet man auch wieder, daß dieselben eine viel größere Basizität zeigen, als die Metallhydroxyde selbst. Es kommen eben bei den organischen Verbindungen, welche sich von anorganischen ableiten, die Eigenschaften der letzteren in erhöhtem Maße zum Vorschein. Genau dasselbe haben wir in Betreff der Basizität der Amine und Phosphine schon kennen gelernt.

Das Zinkmethyl $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche sich an der Luft selbst entzündet und mit glänzend rötlichblauer Flamme brennt. Mit Wasser liefert es Methan (s. dort), mit Jodmethyl gibt es Äthan:

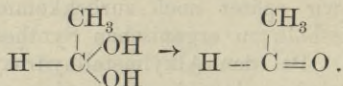


Von den andern metallorganischen Verbindungen dürfte nur noch das wegen enormer Giftigkeit bemerkenswerte Quecksilbermethyl $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ und Quecksilberäthyl $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zu erwähnen sein.

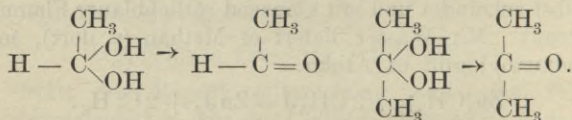
Aldehyde und Ketone.

Nach unseren seitherigen Betrachtungen ist es eine allgemeine Regel für aliphatische Hydroxyverbindungen, daß Verbindungen, welche zwei Hydro-

xylgruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, an und für sich nicht existenzfähig sind. Derartige Verbindungen spalten momentan Wasser ab und gehen in Verbindungen über, welche keine Hydroxylgruppen mehr enthalten:



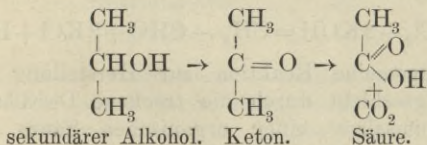
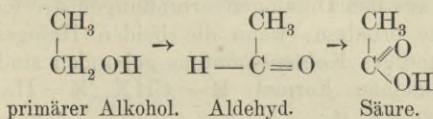
Es kommt nun darauf an, ob die zwei Hydroxylgruppen an ein endständiges oder an ein mittelständiges Kohlenstoffatom treten. Man erhält bei einem endständigen Kohlenstoffatom Verbindungen, welche die allgemeine Gruppe $\text{H} - \text{C} = \text{O}$ besitzen, bei einem mittelständigen solche, welche die Gruppe $\text{C} = \text{O}$ enthalten. Verbindungen mit der Gruppe $\text{H} - \text{C} = \text{O}$ werden Aldehyde, solche mit der Gruppe $\text{C} = \text{O}$ werden Ketone genannt.



Aldehyde und Ketone sind also als Dihydroxylderivate der Kohlenwasserstoffe aufzufassen, bei welchen die zwei Hydroxylgruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden sind und deshalb unter Wasserabspaltung miteinander reagieren. Sie stehen also im Gegensatz zu den Glykolen, bei welchen die zwei Hydroxylgruppen sich auf zwei Kohlenstoffatome verteilen.

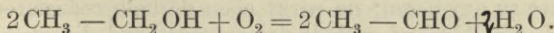
Bei den Alkoholen wurde schon näher ausgeführt, daß die Aldehyde bei der Oxydation der primären, die Ketone bei der sekundären Alkohole ent-

stehen. Bei der weiteren Oxydation entstehen organische Säuren, und zwar aus den primären Alkoholen solche mit der gleichen Kohlenstoffatomzahl, aus den sekundären solche mit weniger Kohlenstoffatomen. Man kann also die Aldehyde und Ketone auch als Zwischenglieder bei der Oxydation der Alkohole zu organischen Säuren auffassen.



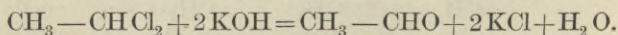
A. Aldehyde.

Die Aldehyde entstehen aus den primären Alkoholen durch gemäßigte Oxydation; dieselbe kann erfolgen durch Kaliumdichromat mit verdünnter Schwefelsäure:

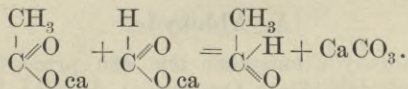


Mitunter bewirkt schon der Sauerstoff der Luft einen Übergang des Alkohols in das Aldehyd. Derselbe gelingt besonders leicht bei Gegenwart von Katalysatoren, welche in diesem Falle Sauerstoffüberträger genannt werden. Ein derartiger Körper ist z. B. fein verteiltes Platin, Platinmohr oder Platinschwamm genannt. Es wurde bei den Alkoholen und

später bei den Glykolen hervorgehoben, daß man Hydroxylgruppen in Kohlenwasserstoffe allgemein dadurch einführen kann, daß man Halogenalkyle mit Kalilauge oder überhitztem Wasserdampf behandelt. Da nun die Aldehyde sich von Dihydroxyderivaten ableiten, so muß ihre Darstellung aus Dihalogenverbindung möglich sein. In der Tat kann man die Aldehyde aus den Dihalogenverbindungen der Kohlenwasserstoffe erhalten, wenn die beiden Halogene an ein endständiges Kohlenstoffatom gebunden sind, also der allgemeinen Formel $R - CHX_2$ ($X = \text{Halogen}$) entsprechen. Z. B.:



Eine allgemeine Reaktion zur Herstellung von Aldehyden geschieht durch die trockene Destillation eines Calciumsalzes einer organischen Säure mit Ameisensäure Calcium, $HCOO\ ca$ ($ca = \frac{1}{2} Ca$):

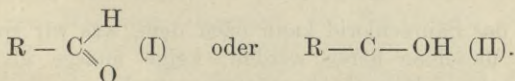


Das Prinzip dieser Reaktion beruht auf der Fähigkeit der Ameisensäure, sich leicht zu Kohlensäure zu oxydieren; sie wirkt eben deshalb reduzierend und der Aldehyd enthält dementsprechend die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen, welche die angewandte organische Säure besitzt. Ist doch der Aldehyd eine niederere Oxydationsstufe als die Säure. Es ist dies also eine Reaktion, welche im Gegensatz steht zu der Herstellung der Aldehyde aus den Alkoholen und welche eben durch die Stellung der Aldehyde zwischen Alkohol und Säure möglich ist.

Von den Aldehyden ist der Formaldehyd als niederstes Glied gasförmig, die nächsten sind neutrale Flüssigkeiten von eigentümlichem Geruche, ziemlich leicht flüchtig und in Wasser leicht löslich. Die höchsten Glieder sind in Wasser unlöslich, fest, geruchlos und paraffinähnlich. Im Siedepunkt zeigen sie die Regelmäßigkeit, daß der Temperaturunterschied des Siedepunkts zwischen den einzelnen Gliedern ca. 27° beträgt.

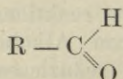
Acetaldehyd	S.-P. $20,8^{\circ}$
Propylaldehyd	„ 48°
Butylaldehyd	„ $73—77^{\circ}$
Valeraldehyd	„ 103° .

In ihrem chemischen Verhalten erweisen sich die Aldehyde als äußerst reaktionsfähige Körper. In ihrer Stellung zwischen Alkohol und Säure lassen sie sich sehr leicht reduzieren und ebenso leicht oxydieren. Die Oxydation erfolgt an dem Kohlenstoffatom, an welchem schon ein Sauerstoffatom vorhanden ist. Die Alkylgruppe, an welche die Aldehydgruppe gebunden ist, bleibt bei allen Oxydations- und Reduktionsreaktionen, welche mit dem Aldehyde ausführbar sind, unverändert. Es kann infolgedessen die Konstitution derselben nur durch die zwei Formulierungen versinnbildlicht werden:

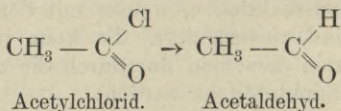


Die Formel II hat, abgesehen von dem zweiwertigen Kohlenstoff, schon deshalb wenig Berechtigung, weil sie eine Hydroxylgruppe enthält, obwohl bei den

Aldehyden keine Reaktion zu beobachten ist, welche auf die Anwesenheit einer solchen schließen lassen würde, wie Ester- oder Ätherbildung. Auch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid PCl_5 auf Aldehyde wird keine Hydroxylgruppe gegen Chlor ausgetauscht, so daß man zu keinem Monohalogenderivat gelangt, sondern es wird der Sauerstoff durch zwei Chloratome ersetzt und man erhält eine Dihalogenverbindung. Diese Reaktion entspricht eben der Bildung der Aldehyde aus den Dihalogenverbindungen vom Typus $\text{R} - \text{CHX}_2$ und der Annahme, daß sie durch innere Anhydridbildung aus den Dihydroxylverbindungen hervorgegangen sind. Es drückt also die Reaktionsfähigkeit der Aldehyde in befriedigender Weise nur die Formel



aus. Unterstützt wird diese Formulierung noch in der Bildung der Aldehyde aus den Säurechloriden (s. später), durch Reduktion derselben:

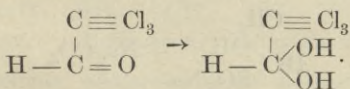


Für das Säurechlorid kann nach dem, was wir später über dieselben hören werden, keine andere als die angegebene Formel angenommen werden.

Die leichte Oxydierbarkeit der Aldehyde bedingt auch die Fähigkeit derselben, andere sauerstoffhaltige Verbindungen sehr leicht zu reduzieren. Sie redu-

zieren sehr leicht ammoniakalische Silbernitratlösung und die sog. Fehlingsche Lösung, eine Lösung von Kupfersulfat in überschüssiger Natronlauge unter Zusatz von Weinsäure. Die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff, wie sie in den Aldehyden angenommen wird, ist der Grund für eine Reihe von Reaktionen, welche die Aldehyde ausführen und welche auf der Addition anderer Verbindungen an diese Doppelbindung beruhen.

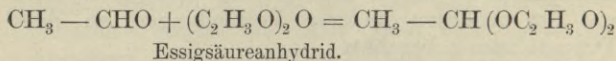
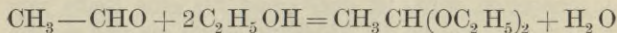
Zu Anfang dieses Abschnittes ist schon hervorgehoben worden, daß zwei Hydroxylgruppen an einem Kohlenstoffatom nicht existenzfähig sind, sondern Wasser abspalten. Die Stabilität solcher zwei Hydroxylgruppen kann aber erhalten werden, wenn die übrigen Kohlenstoffatome mit stark negativen Elementen verbunden sind. Es besitzt dann der Aldehyd sogar die Fähigkeit, Wasser zu addieren. Das beste Beispiel für eine derartige Reaktion ist der Trichloraldehyd, das Chloral, $\text{CCl}_3\text{—CHO}$. Dasselbe nimmt mit Leichtigkeit Wasser auf und geht in das Chloralhydrat über:



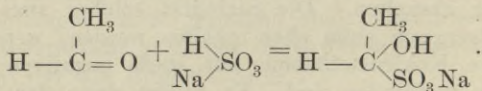
Die Stabilität dieser beiden Hydroxylgruppen ist aber trotzdem noch nicht so groß, daß dieselben in derartigen Hydraten allgemein die Reaktionen zeigen, welche alkoholische Hydroxylgruppen ausüben. So sind z. B. die Wasserstoffe derselben nicht durch Metalle ersetzbar.

Statt Wasser können auch andere Verbindungen, wie Alkohole, Essigsäure usw., von den Aldehyden

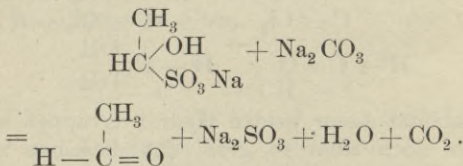
addiert werden. Auf diese Weise erhält man die Äther resp. die Ester der hypothetischen Dihydroxyverbindungen. Die Äther werden Acetale genannt. Es sind dies Verbindungen, welche eine verhältnismäßig große Beständigkeit zeigen:



Mit Natriumbisulfit NaHSO_3 gehen die Aldehyde ebenfalls eine Additionsreaktion ein:



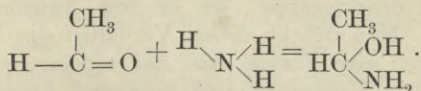
Diese Bisulfitverbindungen der Aldehyde lassen sich leicht durch Erwärmen mit Sodalösung und durch verdünnte Säuren wieder spalten. Es bildet sich dann der Aldehyd zurück neben Natriumsulfit und Kohlendioxyd:



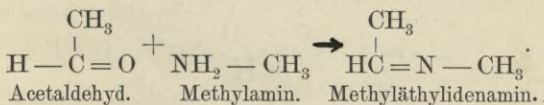
Die Bisulfitverbindungen kristallisieren in sehr schön ausgebildeten Kristallen und lassen sich infolgedessen in absoluter Reinheit erhalten. Da sich die Aldehyde aus diesen sehr leicht regenerieren lassen, so ist es auf diese verhältnismäßig einfache Art und

Weise möglich, auch die Aldehyde in reinem Zustande zu erhalten. Zugleich aber bildet diese Reaktion die Möglichkeit, die Aldehyde aus Gemischen mit anderen Verbindungen, z. B. Kohlenwasserstoffen usw., leicht zu isolieren.

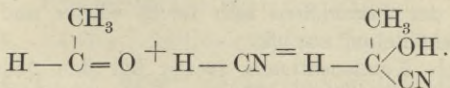
Mit Ammoniak vereinigen sich die Aldehyde zu sogenannten Aldehydammoniaken, ebenfalls kristallisierenden, in Wasser leicht löslichen Verbindungen, welche beim Erwärmen mit verdünnten Säuren den entsprechenden Aldehyd regenerieren und deshalb neben der Bisulfitverbindung zum Reinigen der Aldehyde Verwendung finden:



In etwas anderer Weise reagieren die primären Amine mit den Aldehyden, es ist dies keine Additionsreaktion. Sie geht unter Wasseraustritt vor sich.



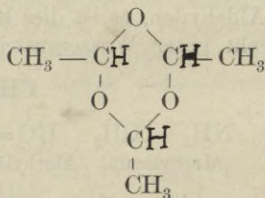
Die Aldehyde addieren ferner wasserfreie Blausäure und bilden damit Cyanhydrine oder α -Oxynitrile:



Wie wir bei den Nitrilen erfahren haben, läßt sich die Nitrilgruppe in Ammoniak und eine organische Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt verseifen.

Es findet deshalb diese Reaktion zu synthetischen Zwecken vielfach Verwendung, da man mit ihrer Hilfe, wie wir später sehen werden, von organischen Säuren mit geringerem Kohlenstoffgehalt zu solchen mit höherem gelangen kann.

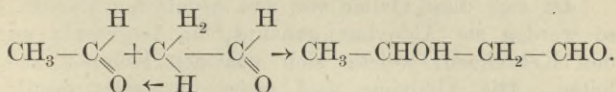
Die Aldehyde zeichnen sich ferner durch eine große Neigung zu polymerisieren aus; so polymerisiert sich der Acetaldehyd schon durch geringe Mengen von Schwefelsäure oder Chlorzink usw. zu Paraldehyd. Es treten hierbei drei Moleküle in Reaktion. Bei dem Paraldehyd fehlen alle die charakteristischen Eigenschaften der Aldehyde; derselbe besitzt auch keine Hydroxylgruppe, da er mit Natrium nicht reagiert. Man drückt dieses Verhalten des Paraldehyds durch eine Formel aus, bei welcher eine Verkettung von Kohlenstoff und Sauerstoff angenommen wird:



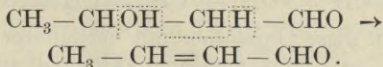
Beim Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt der Paraldehyd sehr leicht wieder und bildet den Acetaldehyd zurück.

Auch Kondensationen treten bei den Aldehyden sehr leicht auf. Behandelt man z. B. Acetaldehyd mit verdünnten Säuren, so findet eine Wanderung eines Wasserstoffatoms der Methylgruppe derart statt, daß dasselbe sich mit dem Sauerstoff der Aldehydgruppe

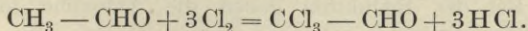
eines zweiten Moleküls Acetaldehyd zu Hydroxyl vereinigt, während gleichzeitig eine neue Kohlenstoffbindung gebildet wird. Diese Reaktion läßt sich am besten aus folgender Gleichung ersehen:



Man gelangt auf diese Weise zu einem Oxyaldehyd, d. h. einer Verbindung, welche neben einer Aldehydgruppe noch eine alkoholische Hydroxylgruppe enthält. Die durch Kondensation von Acetaldehyd erhaltene Verbindung ist der β -Oxybuttersäurealdehyd; er wird auch kurzweg Aldol genannt und nach demselben bezeichnet man die ganze Reaktion als Aldolkondensation. Wie wir später sehen werden, läßt sich bei den β -Oxyaldehyden sehr leicht eine Wasserabspaltung erzielen, und man erhält auf diese Weise einen ungesättigten Aldehyd, im speziellen Falle den Krotonsäurealdehyd:

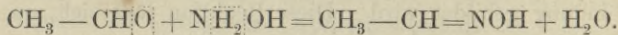


Die Halogene wirken substituierend auf die Aldehyde ein, z. B. Acetaldehyd mit Chlor behandelt gibt den Trichloraldehyd oder das Chloral:

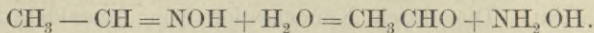


Von Victor Meyer wurde eine weitere Reaktion gefunden, welche sämtlichen Aldehyden eigen ist. Diese Reaktion beruht auf der Einwirkung des Hydroxylamins auf dieselben. Man erhält hierbei unter Wasserabspaltung die sogenannten Oxime, das

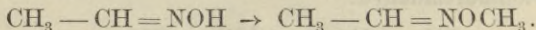
sind Verbindungen, welche sich durch die zweiwertige Gruppe =NOH charakterisieren:



Da sich diese Oxime von den Aldehyden ableiten, so werden sie Aldoxime genannt, im Gegensatz zu den Ketoximen, welche sich von den Ketonen ableiten. Die Aldoxime sind meist unzersetzt destillierende Flüssigkeiten; sie lassen sich durch Kochen mit verdünnten Säuren in Aldehyd und Hydroxylamin wieder spalten:

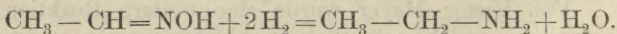


Diese leichte Rückbildung der Aldehyde aus den Oximen spricht entschieden dafür, daß die Reaktion in der oben angegebenen Weise erfolgt, daß also die Aldehydgruppe mit dem Hydroxylamin reagiert. In den Oximen ist ein Wasserstoff vorhanden, welcher durch Alkylgruppen ersetzbar ist, man erhält so die Oximäther:



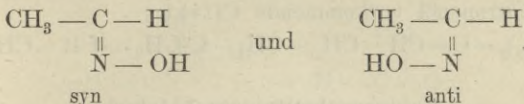
Werden diese Oximäther mit verdünnter Salzsäure behandelt, so erhält man den Aldehyd zurück und daneben bildet sich ein methyliertes Hydroxylamin. Es ist damit die Anwesenheit der Gruppe NOH bewiesen.

Bei der Reduktion geben die Aldoxime leicht primäre Amine:

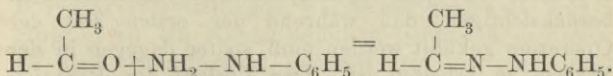


Manche Aldoxime existieren in zwei isomeren Modifikationen, welche auf geometrischer Isomerie beruhen, da durch die doppelte Bindung zwischen

Kohlenstoff und Stickstoff eine Ebene hergestellt ist, so daß man cis- und trans-Formen ableiten kann. Die beiden Formen bezeichnet man mit Syn- und Antialdoximen:



Ferner reagieren die Aldehyde allgemein mit Phenylhydrazin, einer Verbindung der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{NH}_2$, unter Wasseraustritt und liefern sogenannte Hydrazone, nach der Gleichung



Ungesättigte Aldehyde.

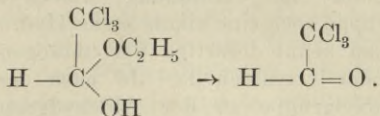
Die Darstellung der ungesättigten Aldehyde erfolgt auf dieselbe Art und Weise, welche wir bei der Darstellung der gesättigten kennen gelernt haben. Das Verhalten derselben ist ebenfalls analog, es tritt hier nur noch die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung zu der der Aldehydgruppe hinzu.

Von diesen ungesättigten Aldehyden ist nur zu erwähnen der Allylaldehyd, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CHO}$, und der Krotonaldehyd, $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$.

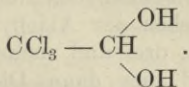
Der Allylaldehyd oder das Akrolein entsteht bei der Destillation von Fetten; seine Bildung hierbei ist auf das in den Fetten enthaltene Glycerin zurückzuführen. Das Akrolein ist eine bei 52° siedende, widerlich riechende Flüssigkeit.

Der Krotonaldehyd entsteht nach der schon

Das Chloralalkoholat wird durch konzentrierte Schwefelsäure in das Chloral übergeführt, welches dann eine ölige Flüssigkeit von durchdringendem Geruche bildet:



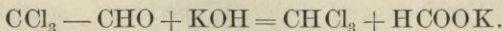
Das Chloral addiert nun sehr leicht Wasser und, wie wir schon gesehen haben, auch Alkohol. Das Additionsprodukt mit Wasser ist eine der wenigen Dihydroxylverbindungen, welche die beiden Hydroxylgruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten. Es wird Chloralhydrat genannt und ist eine schön kristallisierende Verbindung. Man bezeichnet es durch die Formel



Das Alkoholadditionsprodukt ist dann als ein Äther aufzufassen, bei welchem nur eine der beiden Hydroxylgruppen in Reaktion getreten ist.

Sowohl das Chloralhydrat als auch das Chloralalkoholat zeigen keine Aldehydreaktionen mehr, sie zeigen aber auch nicht alle Reaktionen der Alkohole.

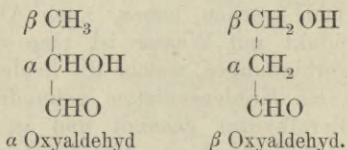
Das Chloral wird durch Alkalien in Chloroform und ameisensaures Salz zerlegt:



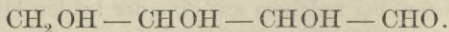
Es ist dies eine Methode, um aus dem leicht rein zu erhaltenden Chloral reines Chloroform herzustellen.

Oxyaldehyde.

Wie wir bei der Aldolkondensation gesehen haben, ist das Aldol eine Verbindung, welche neben der Aldehydgruppe noch eine alkoholische Hydroxylgruppe enthält; man nennt derartige Verbindungen Aldehydalkohole oder Oxyaldehyde. Je nach der Stellung der Hydroxylgruppe zu der Aldehydgruppe unterscheidet man zwischen α , β , γ usw. Oxyaldehyde:



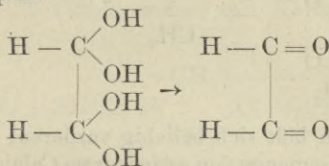
Außer diesen Oxyaldehyden sind auch noch solche bekannt, welche neben der Aldehydgruppe nicht nur eine, sondern zwei, drei und mehr Hydroxylgruppen enthalten; es sind dies dann Di-, Tri- und Poly-Oxyaldehyde; z. B.:



Die Oxyaldehyde vereinigen die Eigenschaften des Alkohols und des Aldehyds in sich. So kann die Hydroxylgruppe mit Essigsäure reagieren unter Bildung eines Esters, die Aldehydgruppe mit Phenylhydrazin unter Bildung eines Hydrazons. Die wichtigsten Verbindungen dieser Körperklasse, speziell die Polyoxyaldehyde, gehören den Zuckerarten an, welche wir später in einem besondern Kapitel eingehend behandeln werden.

Dialdehyde.

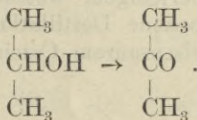
Es gibt nun weiterhin auch Verbindungen, welche die Aldehydgruppe zweimal enthalten; solche nennt man Dialdehyde. Derartige Verbindungen kann man auch als vierfach hydroxylierte Kohlenwasserstoffe auffassen, bei denen sich die vier Hydroxylgruppen zu je zwei auf zwei Kohlenstoffatome verteilen; es tritt dann Anhydrierung ein und es resultieren zwei Aldehydgruppen:



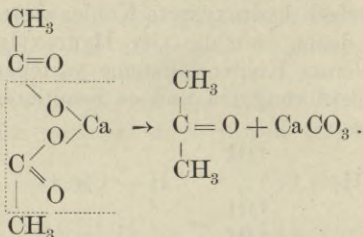
Erwähnung findet hier nur der einfachste Vertreter dieser Klasse, das sog. Glyoxal $\text{CHO} - \text{CHO}$. Die Konstitution dieser Verbindung, d. h. die Anwesenheit zweier Aldehydgruppen ergibt sich aus ihrer Fähigkeit, ein Dioxim zu bilden und sich mit zwei Molekülen Natriumbisulfit zu vereinigen. Hergestellt wird das Glyoxal durch vorsichtige Oxydation des Äthylalkohols mit konzentrierter Salpetersäure.

B. Ketone.

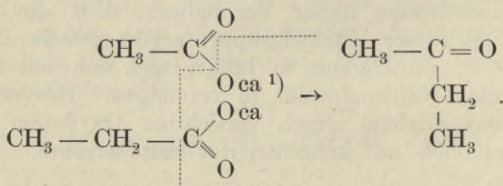
Die Ketone werden erhalten durch gemäßigte Oxydation der sekundären Alkohole:



Sie lassen sich ferner herstellen durch trockene Destillation von Calciumsalzen organischer Säuren. So entsteht bei der trockenen Destillation von essigsaurem Calcium Aceton, das niederste Glied dieser Klasse:



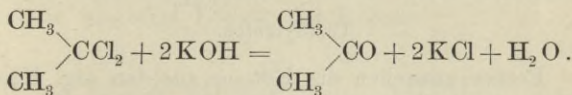
Diese Reaktion läßt sich beliebig variieren; denn unterwirft man ein Gemenge von essigsaurem Calcium und propionsaurem Calcium der trockenen Destillation, so erhält man das Äthylmethylketon $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$:



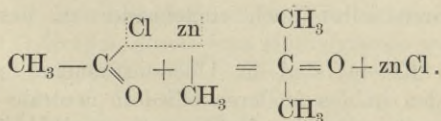
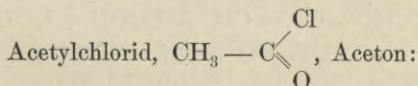
Es ist also auf diese Weise möglich, die Radikale auf beiden Seiten der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe beliebig zu bestimmen. In dieser Reaktion haben wir einen völligen Analogiefall zu derjenigen, welche uns zu den Aldehyden durch trockene Destillation organischer Calciumsalze mit Ameisensaurem Calcium geführt hat.

¹⁾ ca = $\frac{1}{2}$ Ca.

Da man die Ketone wie die Aldehyde als Dihydroxyverbindungen auffassen kann, deren zwei Hydroxylgruppen an ein Kohlenstoffatom und zwar in diesem Falle an ein mittelständiges gebunden sind, so müssen sie sich auch aus den Dihalogenverbindungen herstellen lassen, welche zwei Halogenatome an ein mittelständiges Kohlenstoffatom gebunden enthalten, also der allgemeinen Formel $R'R''CX_2$ ($X = \text{Halogen}$) entsprechen. Auch diese Reaktion ist möglich, so liefert das 2,2 Dichlorpropan mit Kalihydrat Aceton:

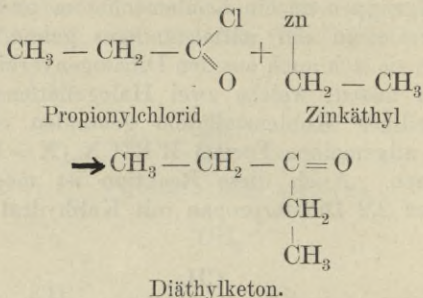


Außer diesen Bildungsweisen, welche die Ketone mit den Aldehyden gemeinsam haben, werden sie auch noch aus den Säurechloriden erhalten durch Einwirkung von Zinkalkyl auf dieselben. So entsteht durch Einwirkung von Zinkmethyl znCH_3 ($\text{zn} = \frac{1}{2}\text{Zn}$) auf

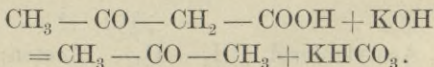


Je nach der Wahl des Säurechlorids und des

Zinkalkyls kann man jedes beliebige Keton herstellen;
z. B.:



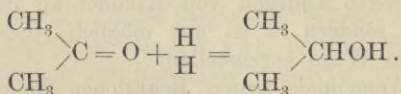
Ferner entstehen die Ketone aus den sog. Keto-
säuren durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure
oder verdünnten Alkalien. Ketosäuren sind solche
Verbindungen, welche neben der die organischen Säuren
charakterisierenden Karboxylgruppe noch die Keto-
gruppe enthalten, z. B. $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$,
Acetessigsäure. Nach dieser Reaktion erhält man aus
der Acetessigsäure Aceton:



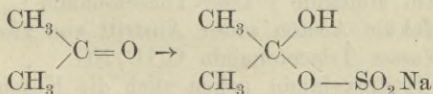
Wir werden jedoch diese Reaktion später bei den
Ketosäuren selbst noch eingehender zu besprechen
haben.

Die Ketone sind in Übereinstimmung mit den
Aldehyden in den niederen Gliedern neutrale Flüssig-
keiten; mit steigender Kohlenstoffatomzahl nimmt die
Flüchtigkeit derselben ab, so daß die höchsten Glieder
wieder fest sind.

In ihrem chemischen Verhalten zeigen sie große Übereinstimmung mit den Aldehyden. Dies liegt schon deswegen auf der Hand, weil doch die Reaktionsfähigkeit der Aldehyde durch die Anwesenheit der CO-Gruppe bedingt ist, und diese ist in den Ketonen ebenfalls enthalten. Wir finden deshalb vor allem bei ihnen alle diejenigen Reaktionen wieder, welche auf der Addition von Elementen und Elementgruppen beruhen. So addieren sie sehr leicht Wasserstoff; man erhält hierbei sekundäre Alkohole. Ausgeführt wird diese Reaktion durch Natriumamalgam auf die wässrige Lösung der Ketone:



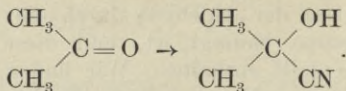
Sie addieren weiterhin Natriumbisulfit. Diese sauren Sulfitverbindungen zeichnen sich ebenfalls durch große Kristallisationsfähigkeit aus.



In der Allgemeinheit jedoch, wie wir es bei den Aldehyden gesehen haben, läßt sich diese Reaktion bei den Ketonen nicht anwenden. Am leichtesten reagieren mit Natriumbisulfit diejenigen Ketone, welche an die CO-Gruppe direkt eine Methylgruppe gebunden enthalten, z. B. $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$, $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C}_3\text{H}_7$, $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C}_4\text{H}_9$.

Die Abscheidung der Ketone aus den sauren Sulfitverbindungen erfolgt mit Soda oder mit verdünnten Säuren.

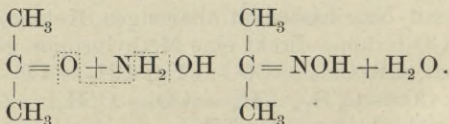
Auch Blausäure reagiert unter Addition mit der CO-Gruppe der Ketone und bildet analog den Aldehyden Cyanhydrine oder α Oxynitrile:



Eine Additionsreaktion mit Ammoniak geben die Ketone nicht; ebenso addieren sie weder Wasser, noch Alkohol, noch Essigsäure. Es sind zwar bei den Ketonen ebenfalls Äther der hypothetischen Dihydroxyverbindungen bekannt, doch lassen sich diese nicht durch direkte Addition von Alkohol an die Ketone erhalten, sondern es ist nur möglich, dieselben auf indirektem Wege herzustellen.

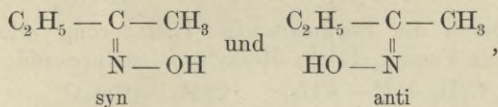
Mit Ammoniak treten Reaktionen in der Weise ein, daß Wasseraustritt stattfindet unter gleichzeitiger Beteiligung von mehreren Molekülen der betreffenden Ketone. So geben zwei Moleküle Aceton unter Austritt von einem Moleküle Wasser Diacetonamin $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$, drei Moleküle Aceton unter Austritt von zwei Molekülen Wasser Triacetonamin $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}$.

Mit Hydroxylamin geben auch die Ketone unter Wasseraustritt Oxime. Dieselben werden, wie wir schon gehört haben, im Unterschied von den Aldoximen Ketoxime genannt.

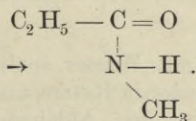
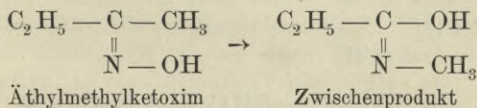


Man unterscheidet auch bei denjenigen Ketoximen, bei welchen zwei verschiedene Radikale mit der

C = NOH-Gruppe verbunden sind, zwischen Syn- und Antiketoximen, je nach der geometrischen Lage der Elementgruppen:



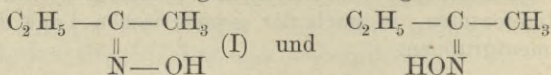
Unter dem Einflusse von verdünnter Salzsäure tritt bei den Ketoximen eine intramolekulare Umlagerung ein. Diese ist eine Vertauschung der OH-Gruppe der Oximgruppe gegen dasjenige Radikal, welches auf der gleichen Seite der Ebene liegt wie die OH-Gruppe. Dieses Umwandlungsprodukt ist aber nicht beständig; es wandert vielmehr der Wasserstoff der OH-Gruppe vom Sauerstoff zum Stickstoff, und als Endprodukt entsteht ein substituiertes Säureamid. Dieser Vorgang, welcher den Namen Beckmannsche Umlagerung führt, läßt sich durch folgende Formulierung am besten erklären:



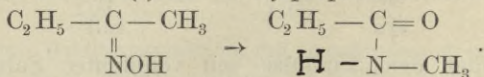
Methyliertes Propionsäureamid

Mit Hilfe dieser Umlagerung lassen sich auch die Konstitutionen der beiden geometrisch isomeren Oxime beweisen. Gehen wir vom Äthylmethylketoxim aus,

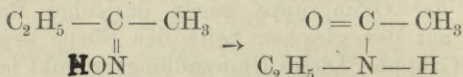
so sind die beiden geometrischen Möglichkeiten



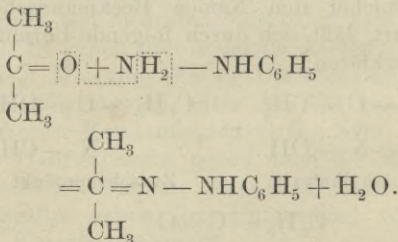
Durch die Beckmannsche Umlagerung erhalten wir aus Formel (I) ein Methylpropionsäureamid:



Aus Formel (II) erhalten wir ein äthylirtes Acetamid:



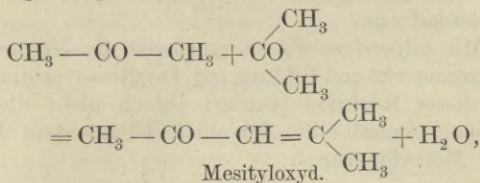
Mit Phenylhydrazin entstehen die Ketonphenylhydrazone, den Aldehydphenylhydrazonen entsprechend zusammengesetzte Verbindungen:



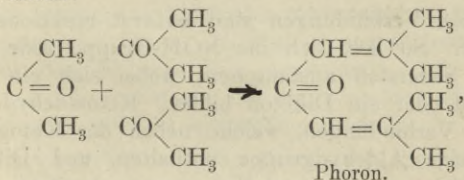
Beim Erhitzen mit Wasser spalten sie sich unter Wasseraufnahme wieder in Ketone und Phenylhydrazin.

Im Gegensatz zu den Aldehyden polymerisieren sich die Ketone nicht; dagegen besitzen sie in ausgesprochenster Weise die Fähigkeit, sich zu kondensieren. So treten unter Einwirkung von Alkalien, Salz- oder Schwefelsäure zwei Moleküle Aceton unter

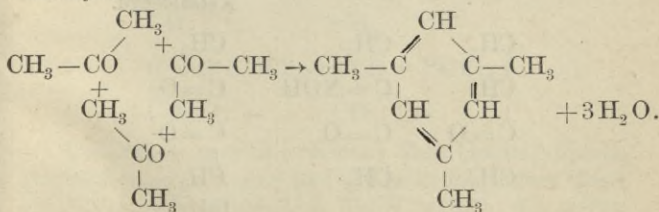
Austritt von einem Molekül Wasser zu Mesityloxyd, einem ungesättigten Keton, zusammen:



Drei Moleküle Aceton kondensieren sich unter Austritt von zwei Molekülen Wasser zu einem ungesättigten Keton mit zwei Kohlenstoffdoppelbindungen, dem Phoron:

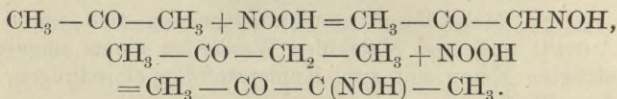


Drei Moleküle Aceton liefern unter Austritt von drei Molekülen Wasser Mesitylen. Es ist dies wiederum eine Reaktion, welche uns einen Übergang von aliphatischen zu cyclischen Verbindungen vor Augen führt, denn das Mesitylen ist ein symmetrisches Trimethylbenzol:

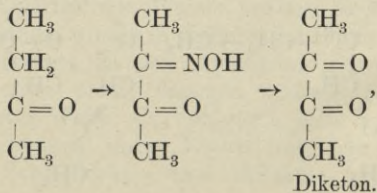
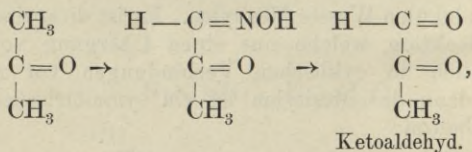


Die Halogene wirken, wie auf die Aldehyde, so auch auf die Ketone nicht oxydierend, sondern substituierend ein.

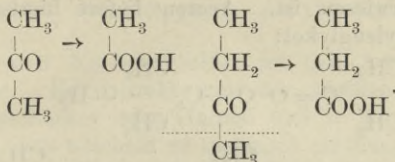
Mit salpetriger Säure reagieren die Ketone unter Wasseraustritt und Bildung sog. Isonitrosoverbindungen. Bei dieser Reaktion reagiert jedoch nicht die Keto-Gruppe, sondern die derselben benachbarte Methyl- oder Methylengruppe:



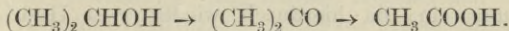
Diese Verbindungen sind äußerst reaktionsfähige Körper. So läßt sich die NOH-Gruppe sehr leicht gegen Sauerstoff austauschen, wobei sich ein Ketoaldehyd oder ein Diketon bildet. Ketoaldehyde sind solche Verbindungen, welche neben der Ketogruppe noch eine Aldehydgruppe enthalten, und Diketone sind solche, welche zwei Ketogruppen besitzen; z. B.:



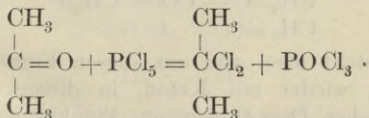
Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln tritt an der Stelle, an welcher die Ketogruppe ist, eine Aufspaltung der Kohlenstoffkette ein, indem sich eine organische Säure bildet:



Berücksichtigt man, daß die Ketone bei der Oxydation der sekundären Alkohole entstehen, so stehen dieselben analog den Aldehyden auch zwischen Alkohol und organischer Säure. Hierbei ist nur zu bemerken, daß bei den Ketonen die entstandene Säure eben weniger Kohlenstoffatome enthält, als der sekundäre Alkohol, von welchem ausgegangen wird:

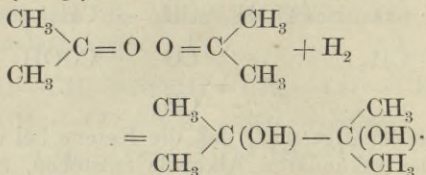


Phosphorpentachlorid bildet, entsprechend der Annahme der Ketone als innerer Anhydride von Dihydroxyverbindungen und im Einklange mit dem Verhalten der Aldehyde, Dichloride, welche die beiden Chloratome an ein mittelständiges Kohlenstoffatom gebunden enthalten:

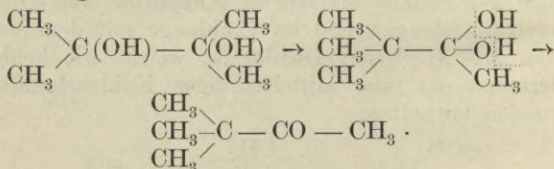


Unterwirft man die Ketone der elektrolytischen Reduktion, so tritt eine Reduktion in folgendem Sinne ein. Von zwei Molekülen Keton werden die beiden

CO-Gruppen zu COH-Gruppen reduziert und die hierbei freiwerdenden Valenzen sättigen sich dann gegenseitig ab, so daß ein substituiertes Äthylenglykol entsteht. Eine Reaktion, auf welche bei den Glykolen schon verwiesen ist. Aceton liefert hierbei Tetramethyläthylenglykol:



Dieses Tetramethyläthylenglykol, auch Pinakon genannt, erleidet bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure eine intramolekulare Umlagerung, indem eine Methyl- und eine Hydroxylgruppe ihren Platz wechseln; zugleich damit tritt dann eine Wasserabspaltung ein, da hierdurch wieder zwei Hydroxylgruppen an einem Kohlenstoffatom sind, was doch nicht möglich ist.

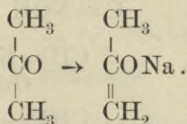


Es entsteht also, wie aus diesen Formulierungen hervorgeht, wieder ein Keton, in diesem Falle ein asymmetrisches Dimethylaceton, Pinakolin genannt.

Man leitet die Bezeichnung der Ketone von den Alkoholradikalen ab und bezeichnet diese mit der Endsilbe -keton, z. B. Aceton $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ als

Dimethylketon, $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ als Methyl-äthylketon. Die offizielle Nomenklatur hängt an den betreffenden Kohlenwasserstoff die Endsilbe -on an, und bezeichnet die Stellung der Ketogruppe mit Zahlen, z. B. Aceton als Propanon, Äthylmethylketon als Butanon 2.

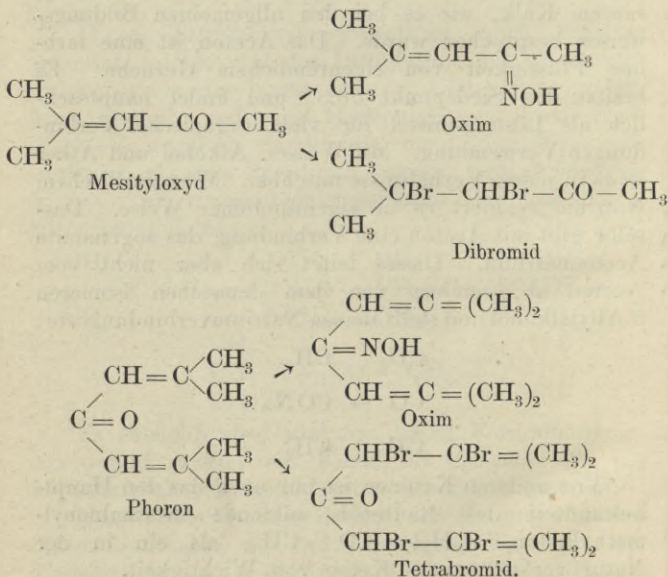
Von den Ketonen selbst ist das Aceton das wichtigste. Es entsteht bei der trockenen Destillation von Zucker oder Gummi und ist im Holzgeist enthalten, aus welchem es technisch gewonnen werden kann. Eine weitere technische Darstellung des Acetons beruht auf der trockenen Destillation von essigsaurem Kalk, wie es bei den allgemeinen Bildungsweisen besprochen wurde. Das Aceton ist eine farblose Flüssigkeit von eigentümlichem Geruche. Es besitzt den Siedepunkt $56,3^\circ$ und findet hauptsächlich als Lösungsmittel für viele organische Verbindungen Verwendung. Mit Wasser, Alkohol und Äther ist es in jedem Verhältnisse mischbar. Mit metallischem Natrium reagiert es in eigentümlicher Weise. Dasselbe gibt mit Aceton eine Verbindung, das sogenannte Acetonnatrium. Dieses leitet sich aber nicht vom Aceton ab, sondern von dem demselben isomeren β Allylalkohol und stellt dessen Natriumverbindung vor:



Von anderen Ketonen ist nur noch das den Hauptbestandteil des Rautenöls bildende Normalnonylmethylketon, $\text{C}_9\text{H}_{19} - \text{CO} - \text{CH}_3$, als ein in der Natur vorkommendes Keton von Wichtigkeit.

Ungesättigte Ketone.

Von den ungesättigten Ketonen haben wir bei dem allgemeinen Verhalten der Ketone schon die zwei wichtigsten Verbindungen dieser Art kennen gelernt, das Mesityloxyd und das Phoron. In ihrem chemischen Verhalten zeigen diese Verbindungen einerseits völlig die Reaktionsfähigkeit der Ketone, so bilden sie Oxime, Hydrazone usw.; andererseits reagieren sie wie ungesättigte Verbindungen, so addieren sie leicht Wasserstoff, Halogen usw. Z. B.:



Halogensubstitutionsprodukte der Ketone sind ebenfalls bekannt, doch sind dieselben nicht von besonderer Wichtigkeit. Von den Ketonen sind ferner noch Aminoketone bekannt, Verbindungen, welche neben der Ketogruppe noch eine Aminogruppe enthalten, z. B. $\text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$, Aminoacetone. Dieses ist ein äußerst starkes Reduktionsmittel, ferner kondensiert es sich sehr leicht zu Dimethylpyrazin, wie wir später sehen werden.

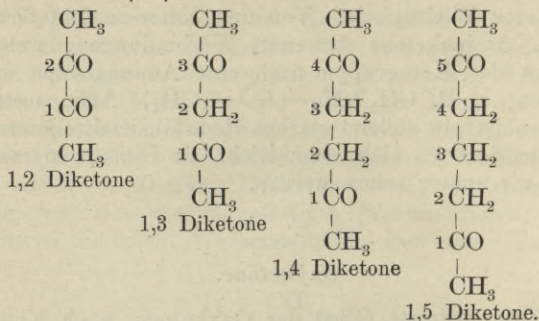
Oxyketone.

Das niederste Glied der Oxyketone, auch Ketonalkohole genannt, also Verbindungen, welche neben der CO-Gruppe noch eine alkoholische Hydroxylgruppe enthalten, leitet sich von Aceton ab. Es besitzt die Formel $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CO} - \text{CH}_3$ und heißt Acetonalkohol. Die Homologen desselben, hauptsächlich diejenigen, welche 6 Kohlenstoffatome und neben der Ketogruppe noch 5 alkoholische Hydroxylgruppen enthalten, bilden mit den entsprechenden Oxyaldehyden die Zuckerarten. Diese werden, wie schon gesagt, in einem späteren Kapitel eigens behandelt.

Diketone.

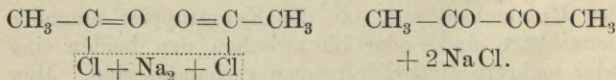
Die Diketone sind solche Verbindungen, welche zwei Ketogruppen enthalten. Hier tritt nun wieder der Unterschied auf, ob die Ketogruppen einander benachbart sind, oder ob zwischen den beiden eine oder mehrere Methylengruppen vorhanden sind. Man

unterscheidet demgemäß zwischen 1,2, 1,3, 1,4, 1,5 usw. oder auch α , β , γ , δ Diketonen:

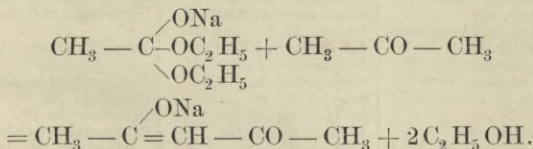
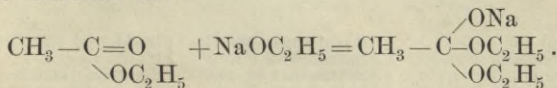


Sie besitzen dieselbe Reaktionsfähigkeit wie die Ketone selbst, nur daß sie eben die Reaktionen alle doppelt auszuführen vermögen. Sie geben infolgedessen Dioxime usw. Sie finden zu synthetischen Versuchen eine ausgedehnte Verwendung und werden hauptsächlich zur Synthese von cyclischen Verbindungen vielfach verwendet, so daß wir bei Besprechung derselben öfters auf diese Diketone zurückkommen werden.

Das Diacetyl $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}_3$ ist der Hauptrepräsentant der 1,2 Diketone. Dasselbe läßt sich erhalten aus dem Isonitrosomethylaceton mittelst Salzsäure, wie schon erwähnt. Eine weitere Darstellung ist die aus den Säurechloriden durch Behandeln derselben mit Natrium, eine ähnliche Reaktion wie die Wurtzsche Synthese; so entsteht das Diacetyl aus 2 Molekülen Acetylchlorid mit Natrium:



Die 1,3 Diketone entstehen nach der Claisenschen Kondensationsmethode. Läßt man auf den Ester einer organischen Säure Natriumäthylat einwirken, so wird dasselbe addiert. Läßt man nun auf dieses Additionsprodukt ein Keton, z. B. Aceton einwirken, so wird Alkohol abgespalten, und es resultiert ein Kondensationsprodukt, welches das Natriumsalz eines 1,3 Diketons ist:



Aus diesem Natriumsalz läßt sich das Diketon mit Schwefelsäure in Freiheit setzen. Dasselbe müßte

nun allerdings die Formel $\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{=CH} \end{array} - \text{CO} - \text{CH}_3$

besitzen. Dem ist aber nicht so; die Gruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{=CH} \end{array} -$ wandelt sich, sobald sie gebildet wird, um in die Gruppe $-\text{CO} - \text{CH}_2 -$, so daß also das 1,3 Diketon, welches wir auf diese Weise erhalten haben, das Acetylaceton, der Formel eines 1,3 Diketons entspricht, also $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$.

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA
KRAKÓW

Register.

- Aceton 147.
Acetonalkohol 149.
Acetonitril 91.
Acetylaceton 151.
Acetylen 34.
Acetylenkohlenwasserstoffe 12.
Acetylenreihe 31.
Acrolein 131.
Aethan 10.
Aether 76.
Aethyläther 80.
Aethylalkohol 58.
Aethylen 11, 31.
Aethylenbromhydrin 70.
Aethylenbromid 43.
Aethylenchlorhydrin 70.
Aethylenchlorid 43.
Aethylendiamin 110.
Aethylenglycol 67.
Aethylenjodhydrin 70.
Aethylenoxyd 70.
Aethylbromid 41.
Aethylchlorid 41.
Aethylchlorid 43.
Aethyljodid 41.
Aethylnitrit 88.
Aethylschwefelsäure 89.
Aethylsulfinsäure 98.
Aethylsulfosäure 93.
Aldehyd 49, 120, 121.
Aldol 129.
Aldolkondensation 129.
Aliphatische Verbindungen 9.
Alkohol 48.
Alkoholcharakter 49.
Alkylgruppen 10.
Allylaldehyd 131.
Allylalkohol 66, 147.
Allyljodid 47.
Aminoaceton 149.
Amine 98.
Amylalkohol 63.
Amylchlorid 42.
Amyljodid 64.
Amylnitrit 88.
Anhydride 52.
Antialdoxime 131.
Arsine 115.
Arsinsäuren 117.
Arsoniumbasen 115.
Beckmannsche Umlagerung 141.
Berthelotsche Synthese 21.
Bromäthylamin 107.
Butylalkohol 62.
Butylchlorid 41.
Butylendiamin 110.
Calciumkarbid 34.
Carbylamin 89.
Chloral 125, 132.
Chloralalkoholat 132.
Chloralhydrat 125.
Chlorhydrin 70.
Chloroform 44.
Chlorpikrin 98.
Cholin 108.
Cital 132.
Cyanhydrin 127, 180.
Cyklische Verbindungen 9.
Diacetonamin 140.
Diacetyl 150.
Dialdehyd 135.
Dichlorhydrin 72.
Diketone 144, 149.
Dimethylamin 107.
Dimethyläthylenglykol 67.
Dimethylphosphinsäure 114.
Dinitromethan 98.
Disulfide 76.
Disulfoxyde 76.
Dreiwertige gesättigte Alkohole 70.
Dynamit 87.
Einfache Kohlenstoffkette 18.
Einfache Äther 77.
Einwertige gesättigte Alkohole 50.
Einwertige ungesättigte Alkohole 65.
Epichlorhydrin 72.
Ester 83.
Ester des Cyanwasserstoffs 89.
Ester der Salpetersäure 86.
Ester der salpetrigen Säure 87.
Ester der Schwefelsäure 88.
Estersäure 85.
Formaldehyd 125.
Gemischte Äther 77.
Geometrische Isomerie 47.
Gesättigte Halogenalkyle 36.

- Gesättigte Kohlenwasserstoffe 11, 13.
 Gleichgewichtszustand 38.
 Glukose 58.
 Glycerin 70.
 Glycidalkohol 72.
 Glykol 67.
 Glyoxal 155.
 Halogenalkyl 35.
 Halogensubstituierte Aldehyde 132.
 Homologe Reihen 12.
 Hydramine 108.
 Hydrazin 105.
 Ionenreaktion 40.
 Isobutan 19.
 Isobutylehlorid 41.
 Isomerie 18.
 Isonitrile 89, 92.
 Isonitrosoverbindungen 144.
 Isopren 35.
 Jodhydrin 70.
 Jodoform 40.
 Kadaverin 111.
 Kadmiummethyl 118.
 Kakodyl 116.
 Kakodylehlorid 116.
 Kakodyloxyd 116.
 Kakodylverbindungen 115.
 Ketoaldehyd 144.
 Keton 49, 120, 135.
 Ketonalkohol 149.
 Kohlenstoffdoppelbindung 29.
 Krotonaldehyd 131.
 Lecithin 108.
 Liebensch Jodoformreaktion 60.
 Magnesiumjodmethyl 118.
 Magnesiummethyl 117.
 Mannit 73.
 Mehrwertige gesättigte Alkohole 67.
 Mesitylen 143.
 Mesityloxyd 143, 148.
 Metallorganische Verbindung 117.
 Methan 10, 21.
 Methylalkohol 57.
 Methylamin 107.
 Methyläthylenglykol 67.
 Methyläthylidenamin 127.
 Methylbromid 40.
 Methylchlorid 40.
 Methylen 30.
 Methylenbromid 42.
 Methylenchlorid 42.
 Methylenjodid 42.
 Methyljodid 40.
 Methylnatrium 117.
 Methylnitramin 105.
 Methylquecksilberhydroxyd 118.
 Molekularreaktion 40.
 Monamine 111.
 Monochlorhydrin 72.
 Monomethylphosphinsäure 118.
 Natriumäthylat 61.
 Neurin 109.
 Neutrale Ester 84.
 Nitramin 105.
 Nitrile 89, 91.
 Nitroform 98.
 Nitroglycerin 86.
 Nitrogruppe 95.
 Nitroisäuren 97.
 Nitromethan 98.
 Nitrosamin 104.
 Nitroverbindungen 94.
 Normale Kohlenwasserstoffe 18.
 Normalnonylmethylketon 147.
 Olefine 12, 23.
 Organische Säure 49.
 Oxamine 108.
 Oxäthylamin 107.
 Oxime 129.
 Oximäther 130.
 Oxyaldehyd 134.
 Oxybuttersäurealdehyd 129.
 Oxyketone 149.
 α -Oxynitrile 127, 140.
 Ozokerit 13.
 Paraldehyd 128.
 Pentamethylendiamin 112.
 Pentan 19.
 Petroleum 13, 22.
 Phoron 143, 148.
 Phosphine 112.
 Phosphinsäuren 114.
 Phosphoniumverbindungen 113.
 Pinakol 146.
 Pinakolin 146.
 Piperidin 112.
 Polyamine 101.
 Polyhalogenverbindungen 42.
 Primäre Alkohole 49.
 Propan 11.
 Propargylalkohol 66.
 Propen 27.
 Propionitril 91.
 Propylalkohol 61.
 Propylchlorid 41.
 Pseudonitrile 97.
 Ptomaine 111.
 Quecksilberäthyl 119.
 Quecksilbermethyl 118, 119.
 Radikal 10.
 Rückwärtssubstitution 14.
 Saure Ester 84.
 Sekundäre Alkohole 50.
 Spannungstheorie 30.
 Stibine 117.
 Strukturformeln 8.
 Substitution 9.
 Sulfone 83.
 Sulfoniumhydroxyd 82.
 Sulfonsäuren 76.
 Sulfosäuren 93.
 Sulfoxyde 82.
 Synaldoxime 131.
 Taurin 109.
 Tautomerie 89.
 Tertiäre Alkohole 50.
 Teträjäthylen 47.
 Tetramethylammoniumhydroxyd 100.
 Tetramethylammoniumjodid 109.

Tetramethylphosphoniumhydroxyd 113.	Trimethylencyanid 117.	Ungesättigte Ketone 148.
Tetranitromethan 98.	Trimethylenglykol 67.	Ungesättigte Kohlenwasserstoffe 23.
Thioalkohole 74.	Trimethylphosphin-oxyd 114.	Verzweigte Kohlenstoffkette 18.
Thioäther 80, 81.	Trimethylphosphinsulfid 115.	Wurtzsche Synthese 16.
Triacetonamin 140.	Trinitromethan 98.	Zinkmethyl 117, 119.
Trichloracetaldehyd 132.	Ungesättigte Aldehyde 131.	
Trichlorhydrin 72.		
Trimethylamin 107.		

Druckfehlerverzeichnis

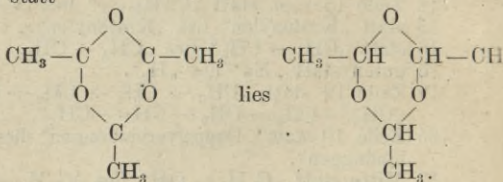
zu

Bauer, Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Bd. I.

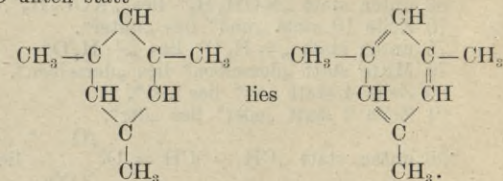
- Seite 7 Zeile 2 v. o. statt „einwertig“ lies „vierwertig“.
- „ 12 Zeile 3 v. o. statt „ $C_n H_{2n}$ “ lies „ $C_n H_{2n}$ “.
- „ 12 Zeile 13 v. o. statt „ $C_n H_{2n-2}$ “ lies „ $C_n H_{2n-2}$ “.
- „ 13 statt „Krotenylen“ lies „Krotonylen“.
- „ 16 statt „ $CH_3 - CH_5$ “ lies „ $CH_3 - CH_3$ “.
- „ 16 unten statt „ H_3 “ lies „ H_2 “.
- „ 19 Zeile 12 statt „ $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ “ lies „ $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ “.
- „ 35 Zeile 10 statt „Doppelverbindungen“ lies „Doppelbindungen“.
- „ 57 Mitte statt „ $C_2 H_3 - OH$ “ lies „ $C_2 H_5 - OH$ “.
- „ 61 Mitte statt „ $C_2 H_5 ONa$ “ lies „ $2 C_2 H_5 ONa$ “.
- „ 65 Zeile 12 statt „ $C_3 H_5$ “ lies „ $C_2 H_5$ “.
- „ 65 unten statt „ $CH_2 = CH - CH_4 Cl$ “ lies „ $CH_2 = CH - CH_2 Cl$ “.
- „ 66 unten statt „ $KOH_2 H_5$ “ lies „ $KOC_2 H_5$ “.
- „ 70 Zeile 10 statt „und“ lies „unter“.
- „ 75 unten statt „ $= H_2 O$ “ lies „ $+ H_2 O$ “.
- „ 79 Mitte statt „desselben“ lies „derselben“.
- „ 80 Zeile 4 statt „=“ lies „→“.
- „ 91 Zeile 2 statt „oder“ lies „der“.
- „ 96 unten statt „ $CH_3 - CH = O \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown ONa \end{matrix}$ “ lies
- „ $CH_3 - CH = N \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown ONa \end{matrix}$ “

22-2

- Seite 108 Zeile 9 statt „CH₂NH“ lies „CH₂NH₂“.
 „ 111 oben statt „CH₂Cl“ lies „CH₃Cl“.
 „ 113 Mitte statt „P(CH₃)₃“ lies „2P(CH₃)₃“.
 „ 116 Zeile 9 statt „K₂CO₃“ lies „2K₂CO₃“.
 „ 121 unten statt „H₂O“ lies „2H₂O“.
 „ 121 Zeile 6 v. u. statt „das“ lies „dem“.
 „ 125 Zeile 9 statt „beruht“ lies „beruhen“.
 „ 127 in der zweiten Formel statt „=“ lies „→“.
 „ 128 statt



- „ 138 oben statt „=“ lies „→“.
 „ 142 Zeile 7 statt „N — CH₃“ lies „H — N — CH₃“.
 „ 142 Zeile 11 statt „NON“ lies „HON“.
 „ 143 Mitte statt „=“ lies „→“.
 „ 143 unten statt



Gösehens Kaufmännische Bibliothek

Sammlung praktischer kaufmännischer Handbücher, die nach ihrer ganzen Anlage berufen sein sollen, sowohl im kaufmännischen Unterricht als in der Praxis wertvolle Dienste zu leisten.

Bd. 1: **Deutsche Handelskorrespondenz** von Robert Stern,,
Oberlehrer an der Öffentlichen Handelslehranstalt und Dozent
an der Handelshochschule zu Leipzig. Geb. Mk. 1.80.

Bd. 2: **Deutsch-Französische Handelskorrespondenz**
von Prof. Th. de Beaux, Oberlehrer an der Öffentlichen
Handelslehranstalt und Lektor an der Handelshochschule zu
Leipzig. Geb. Mk. 3.—.

Bd. 3: **Deutsch-Englische Handelskorrespondenz**
von John Montgomery, Director, and Hon-Secy, City of Liverpool
School of Commerce, University College in Liverpool. Geb. M. 3.—.

Bd. 4: **Deutsch-Italienische Handelskorrespondenz**
von Professor Alberto de Beaux, Oberlehrer am Königl. Institut
S. S. Annunziata in Florenz. Geb. Mk. 3.—.

Bd. 5: **Deutsch-Portugiesische Handelskorrespondenz**
von Carlos Helbling, Professor am Nationalkolleg
und am polytechn. Liceum in Lissabon. Geb. Mk. 3.—.

Die Zeichenkunst

Methodische Darstellung des gesamten Zeichenwesens

Herausgegeben von **Karl Kimmich**

unter Mitwirkung von A. Anděl, A. Cammissar, Ludwig Hans
Fischer, M. Fürst, Otto Hupp, Albert Kull, Konrad Lange,
Adalb. Micholitsch, Adolf Möller, Paul Naumann, Fritz Reiß,
A. v. Saint-George, A. Stelzl, R. Trunk, J. Vonderlinn und
anderen.

Zwei starke Bände mit 1091 Text-Illustrationen sowie
56 Farb- und Lichtdrucktafeln.

Preis: Gebunden Mark 25.—.

Auch in 23 Heften à Mk. 1.— zu beziehen.

G. J. Gösehen'sche Verlagshandlung in Leipzig.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



I-301465



Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000297967