IV. ALKOHOLE UND DEREN VERWANDLUNGSPRODUCTE.

Unter Alkoholen versteht man eine Gruppe von analogen Körpern, ausgezeichnet 1) durch die Eigenschaft, unter dem Einflufs von Säuren in Wasser und ein organisches Oxyd zu zerfallen, welches mit den Säuren in Verbindung tritt und damit eine grofse Reihe von Verbindungen, die *zusammengesetzten Aetherarten*, bildet, und 2) durch die Eigenschaft, unter Ausscheidung von 2 Aeq. Wasserstoff und Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff eine Säure zu bilden.

Man pflegt daher die Alkohole als die Hydrate gewisser Oxyde, und diese Oxyde als die Verbindungen von 1 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. von homologen organischen Radicalen zu betrachten, aus denen durch Austreten von 2 Aeq. Wasserstoff die homologen Radicale jener Säuren entspringen.

Die wichtigsten dieser Alkohole sind der *Wein-Alkohol*, $C^4H^5O\dot{H}$, der *Methyl-Alkohol*, $C^2H^3O\dot{H}$, der *Amyl-Alkohol*, $C^{10}H^{11}O\dot{H}$ *).

Ihre Radicale sind das *Aethyl*, C^4H^5, das *Methyl*, C^2H^3, das *Amyl*, $C^{10}H^{11}$, welche die Fähigkeit haben, nicht allein mit Sauerstoff, sondern auch mit den Salzbildern, dem Schwefel, Selen, Tellur, Antimon, Zinn, Zink Verbindungen zu bilden, die sich zum Theil selbst wieder wie Radicale verhalten, und in dem Ammonium Wasserstoff-Aequivalente zu vertreten unter Bildung von Körpern, die sich wie metallartige basische Radicale verhalten.

Die Säuren dieser Alkohole sind die *Essigsäure*,

---

*) Die anderen Alkohole sind: das *Aethol* (S. 81), das *Cerotin* (S. 82), das *Melissin* (S. 82), das *Styron* (S. 102), das *Glycerin* (S. 72), der *Butyl-* und *Propion-Alkohol* (S. Amylalkohol), der *Caprylalkohol* (S. 79).

$\dot{H}+C^4H^3O^3$, die *Ameisensäure*, $\dot{H}+C^2HO^3$, die *Valeriansäure*, $\dot{H}+C^{10}H^9O^3$.

Die Radicale dieser Säuren sind das *Acetyl*, C^4H^3, das *Formyl*, C^2H, das *Valeryl*, $C^{10}H^9$, die ihrerseits fähig sind, nicht allein mit Sauerstoff, sondern auch mit anderen Grundstoffen Verbindungen einzugehen.

I. WEIN-ALKOHOL.

$C^4H^6O^2$.

Bildung. Nur auf einem einzigen Wege: durch die Gährung aus dem Zucker.

Wird ein klarer zuckerhaltiger Pflanzensaft bei gewöhnlicher Sommertemperatur sich selbst überlassen, so fängt er bald an, sich zu trüben und sich mit Gasbläschen zu erfüllen, deren Menge allmälig in dem Maafse zunimmt, dafs die Flüssigkeit, unter gleichzeitiger freiwilliger Erwärmung, in mehr oder weniger starke Bewegung (Gährung) geräth. Nach einiger Zeit hört diese Erscheinung auf, der Saft hat dann seine Süfsigkeit verloren, der Zucker darin ist verschwunden und die Flüssigkeit enthält nun statt dessen *Alkohol*. Das Gas, welches sich in Menge entwickelt hat, ist reines *Kohlensäuregas*. Das Trübe hat sich in Gestalt einer unansehnlichen graulichen Substanz abgeschieden. Sie heifst *Hefe* oder *Ferment*.

Eine Auflösung von reinem Zucker in Wasser verändert sich für sich nicht. Wird ihr aber eine nur sehr kleine Menge jener Hefe zugemischt, so treten dieselben Erscheinungen wie die in dem zuckerhaltigen Pflanzensaft ein, die Lösung geräth in Gährung, aller Zucker verschwindet und wird in Kohlensäure und Alkohol verwandelt.

Rohrzucker und Traubenzucker verhalten sich hierin dem Anschein nach gleich; indessen ist der Traubenzucker allein die eigentlich gährungsfähige Zuckerart, und der Rohrzucker geht nur dadurch in Gährung über, dafs er sich zuvor in den ersteren verwandelt. Aus 1 Atom Traubenzucker, $=C^{12}H^{12}O^{12}$, entstehen gerade auf 4 Atome Kohlensäure, C^4O^8, und 2 Atome Alkohol, $C^8H^{12}O^4$.

Wie das Ferment entsteht, was es ist und wie es wirkt ist noch nicht befriedigend zu erklären. Es besteht aus mikroskopischen Körperchen oder Bläschen, die, allem Anschein nach, aus isolirten Zellen gebildete Pflanzen-Organismen (Pilze) sind, bestehend, wie auch die Analyse bestätigt hat, aus einer stickstofffreien Zellenmembran (Cellulose) und einem stickstoffhaltigen wirksamen Inhalt. Nach dem Auswaschen und Trocknen ist es eine weifse, pulverige Substanz. Es wirkt nur in unmittelbarer Berührung mit der Zuckerlösung und seine Wirkung erstreckt sich nicht auf unendliche Mengen von Zucker, sondern es verliert sie bei der Gährung, indem es selbst eine solche Veränderung erleidet, wie wenn der Inhalt der Gährungskörperchen verschwände und nur die Membranen übrig blieben. Wirksames Ferment bleibt nur da, wo kein Zucker übrig bleibt. Es verliert diese Wirkung ferner durch Austrocknen, durch Erhitzen bis zu +100°, durch Uebergiefsen mit Alkohol, durch Säuren und Alkalien. Verschiedene Stoffe, namentlich flüchtiges Senföl, schweflige, salpetrige und arsenige Säure, Quecksilberchlorid, in höchst geringer Menge einer gährungsfähigen Flüssigkeit beigemischt, verhindern das Eintreten der Gährung gänzlich.

Die Alkohol-Gährung ist offenbar nur ein einzelner Fall von einer allgemeineren Klasse von Erscheinungen, die man überhaupt *Gährungen* zu nennen pflegt. Das Wirkende dabei scheint überall einer der in den Säften der lebenden Pflanzen allgemein vorkommenden, stickstoff- und schwefelhaltigen Proteïnstoffe zu sein. Diese Körper, sobald sie nur momentan mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung gewesen sind, fangen an eine Veränderung in ihrer Zusammensetzung zu erleiden, wodurch eine sich nachher freiwillig fortsetzende Umlagerung der Atome ihrer Elemente zu neuen Verbindungen eingeleitet wird. Es sieht aus, als ob sich dieser Zustand der Umsetzung oder anderen Anordnung ihrer Atome, den man Fäulnifs zu nennen pflegt, auf gewisse andere, für sich nicht freiwillig zersetzbare Körper, wenn sie mit jenen in Berührung kommen, übertragen und dadurch auch deren Verwandlung in andere Producte be-

wirken könne, ohne dafs diese Producte dabei Bestandtheile des wirkenden Körpers in ihre Zusammensetzung aufnehmen. Solche freiwillig sich zersetzende oder fäulnifsfähige Körper werden dann in Bezug auf jene anderen gährungsfähigen *Fermente* genannt. Diese Fermente üben ihre Wirkung stets auf verhältnifsmäfsig sehr grofse Mengen des gährungsfähigen Körpers aus. Bei +10° und Temperaturen darunter wirken sie nicht, bei 100° wird ihre Wirkung vernichtet. Gewisse gährungsfähige Stoffe werden nur durch gewisse einzelne Fermente verwandelt, durch andere nicht; auf der anderen Seite kann ein und derselbe gährungsfähige Stoff durch verschiedene Fermente und unter verschiedenen Umständen in ungleiche Producte zerfallen*).

Auch Stärke ist gährungsfähig, jedoch nur dadurch, dafs sie zuvor in Zucker umgewandelt werden kann. Daher die Gährungsfähigkeit stärkehaltiger Substanzen, wie der Kartoffeln, des Getreides, deren Stärke dabei durch Diastas zuvor in Zucker verwandelt wird.

Der Wein ist gegohrener Traubensaft, das Bier gegohrene Gerstenmalz-Infusion, die Obstweine gegohrene Obstsäfte, der Branntwein gegohrene und destillirte Kartoffel- oder Korn-Maische. Der characterisirende Bestandtheil aller dieser Flüssigkeiten ist Alkohol.

Darstellung. Durch partielle Destillation einer gegohrenen Flüssigkeit geht der Alkohol, noch mit mehr oder weniger Wasser vermischt, über. Ein solches alkoholreicheres Gemische ist der *Branntwein*, der zwischen 30 und 40 Gewichts-Procent Alkohol enthält. Einer abermaligen partiellen Destillation unterworfen, wird er getheilt in Wasser, welches zurückbleibt, und in einen weniger wasserhaltigen Alkohol (Weingeist oder Spiritus), welcher überdestillirt. Aus diesem können die letzten Antheile von

*) Fälle von Gährungen waren im Vorhergehenden die Verwandlung der Stärke und des Rohrzuckers in Traubenzucker durch Diastas, die Zersetzung des Amygdalins, Salicins und Populins durch Mandelalbumin, die Erzeugung der Buttersäure aus Zucker, der Bernsteinsäure aus Aepfelsäure.

Wasser nicht mehr durch blofse Destillation, sondern nur durch wasserentziehende Mittel entfernt werden, z. B. durch geschmolzenes Chlorcalcium, durch geglühte Pottasche, durch gebrannten Kalk etc., womit man den Alkohol in Berührung bringt, und wovon man ihn nachher abdestillirt.

Eigenschaften. Farbloses, dünnes Liquidum, von durchdringendem, angenehmem Geruch und brennendem Geschmack, spec. Gewicht = 0,7978 bei +20°, 0,8151 bei 0°. Noch nicht bei —100° erstarrend. Siedepunkt +78°. Spec. Gewicht seines Gases = 1,589, sein Aequivalent entspricht also in Gasform 4 Volumen. Leicht entzündlich und mit schwach leuchtender, nicht rufsender Flamme verbrennend. Zieht Wasser aus der Luft an und ist mit Wasser nach allen Verhältnissen mischbar, und zwar unter Erwärmung und Zusammenziehung des Gemisches. Das Maximum der Contraction ist bei 100 Theilen oder 1 Atom Alkohol und 116,23 Th. oder 6 At. Wasser. 100 Volumtheile dieses Gemisches enthalten 53,939 Volumtheile Alkohol und 49,836 Volumtheile Wasser, also Contraction um 3,775 Volumtheile. Mit dem Wassergehalt erhöhen sich Siedepunkt und specifisches Gewicht.

Er ist, gleich dem Wasser, ein Lösungsmittel für sehr viele Substanzen; auch verbindet er sich, wie dieses, mit Salzen zu krystallisirenden Verbindungen. — Er ist die Ursache berauschender Wirkung gegohrener Getränke.

1. Aether.

C^4H^5O.

Bildung. Durch Einwirkung von Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Arseniksäure, oder von wasserfreiem Zinkchlorür und einigen ähnlichen Metallchloriden, auf Alkohol bei einer Temperatur von ungefähr 140°, wobei der Alkohol in Wasser und Aether getheilt wird.

Darstellung. Ein Gemische von 9 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 5 Th. wasserhaltigem Alkohol von 85 Proc. Alkoholgehalt wird in einer mit gutem Kühlapparat versehenen Retorte bis zum Sieden, nämlich bis zu

+140°, erhitzt, und während dessen durch eine Röhre im Tubulus der Retorte fortwährend gerade so viel Alkohol zugeleitet, als Flüssigkeit aus der Retorte abdestillirt. Das überdestillirte Product besteht aus Wasser und Aether, in der Retorte bleibt die Säure unverändert zurück, die auf diese Weise unendliche Mengen von Alkohol in Aether verwandeln kann.

Der erhaltene Aether enthält Alkohol, der unverändert mit verflüchtigt wurde, namentlich wenn durch zu raschen Zufluſs desselben die Temperatur viel unter +140° sank; er enthält ferner öfters schweflige Säure, wenn durch mangelnden Zufluſs von Alkohol die Temperatur in der Säure viel über 140° gestiegen und dadurch eine anfangende Zersetzung zwischen Aether und Säure eingetreten war. Beide Verunreinigungen werden durch Schütteln des Destillats mit kalihaltigem Wasser entfernt. Der von dem Wasser getrennte Aether wird nachher, zur Entfernung des darin aufgelösten Wassers, mit geschmolzenem Chlorcalcium oder gebranntem Kalk in Berührung gestellt und später davon abdestillirt.

Eigenschaften. Farbloses, dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Liquidum, von ganz eigenthümlichem, durchdringendem Geruch und Geschmack. Spec. Gewicht bei +20° = 0,713, bei 0° = 0,736. Sehr flüchtig, siedet schon bei +35°,5. Specif. Gewicht seines Gases = 2,557, sein Aequivalent entspricht also in Gasform 2 Volumen. Bei —31° krystallinisch erstarrend. Sehr brennbar, mit leuchtender ruſsender Flamme; in Gasform mit Luft gemengt höchst explosiv. Als Gas eingeathmet, bewirkt er Gefühl- und Bewuſstlosigkeit. Mit Wasser nicht mischbar; indessen löst Wasser etwas Aether ($\frac{1}{10}$), und Aether etwas Wasser ($\frac{1}{36}$) auf. Mit Alkohol nach allen Verhältnissen mischbar.

Aetherschwefelsäuren. Wird Aether allmählig, unter Vermeidung von Erhitzung, in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, oder läſst man, ebenfalls ganz allmählig zur Vermeidung aller Erhitzung, wasserfreien Alkohol den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure absorbiren, oder läſst man diese Säure sich mit trockenem, ölbildendem Gas, C^4H^4,

sättigen, so entsteht eine krystallisirte, leicht schmelzbare, nicht rauchende, an der Luft zerfliefsliche Verbindung, welche $C^4H^4\dddot{S}^4$ ist. Läfst man sie an der Luft allmählig Feuchtigkeit anziehen, so verwandelt sie sich damit, indem sie zerfliefst, in eine Aetherschwefelsäure (*Aethionsäure*) $=\dot{H}^2+C^4H^5O\dddot{S}^4$, deren Salze mit Alkalien krystallisirbar und neutral sind und 2 At. Basis enthalten. Wird die mit Wasser vermischte Säure zum Sieden erhitzt, so zerfällt sie in Schwefelsäure und eine zweite Aetherschwefelsäure (*Isaethionsäure*) $=\dot{H}+C^4H^5O\dddot{S}^2$. Eben so verhalten sich ihre Salze. Wird die Lösung des Barytsalzes vorsichtig mit Schwefelsäure versetzt, so erhält man die Isaethionsäure isolirt in Auflösung. Sie bildet, wie die vorige, ein dickes, saures Liquidum und kann ohne Zersetzung bis 150° erhitzt werden. Eben so wenig verändert sich ihre Lösung in Wasser beim Kochen. Ihre Salze sind krystallisirbar, Kalk-, Baryt- und Bleisalz sind löslich. Sie werden in Auflösung durch Kochen weder für sich, noch mit überschüssigem Alkali zersetzt, man kann daraus weder Aether noch Alkohol abscheiden.

Elayl (ölbildendes Gas), C^4H^4, entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol bei einer Temperatur von 165°, wobei er in Wasser und Elaylgas getheilt wird. Am vollständigsten geschieht diese Zersetzung, wenn man in ein siedendes Gemische von 100 Th. Säure und 30 Th. Wasser, dessen Siedepunkt 165° ist, einen feinen Strom von Alkoholgas leitet, mit der Vorsicht, dafs nur so viel Alkohol hinzukommt, dafs das Volumen der Säure fortwährend unverändert bleibt. Weniger umständlich erhält man das Elaylgas durch Erhitzen eines Gemisches von 1 Th. Alkohol mit 6 Th. concentrirter Schwefelsäure, wobei jedoch secundäre Zersetzungsproducte, namentlich zuletzt in Menge schweflige Säure und eine feste, schwarze Humin-Verbindung, gebildet werden*).

*) Dieses Gas entsteht ferner, gemengt mit anderen Producten, wenn Steinkohlen, Fette, Harze etc. bei Glühhitze zersetzt werden. (Vergl. Th. I. S. 26.)

Farbloses Gas von 0,978 spec. Gewicht, erst bei —100° zu einem Liquidum condensirbar, brennt mit leuchtender Flamme, wird bei Weifsglühhitze in Kohle und Wasserstoffgas zersetzt.

Mit Schwefelsäure bildet es die Verbindung $C^4H^4\ddot{S}^4$ (S. 148).

Mit *Chlorgas* vereinigt es sich bei gewöhnlichem Tageslicht und im feuchten Zustande nach gleichen Volumen zu einem liquiden, ölförmigen Körper, dem *Chlorelayl*, $C^4H^4Cl^2$. Es ist ein farbloses, ätherisch riechendes Liquidum, von 1,280 spec. Gewicht bei 0°, 84°,5 Siedepunkt und 3,45 spec. Gewicht in Gasform, sein Aequivalent entspricht also 4 Volumen. In Wasser unlöslich.

Durch Kalihydrat in Wasser wird es nicht zersetzt, aber in einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol bildet es sogleich Chlorkalium und einen neuen Körper, C^4H^3Cl (Chloracetyl), der durch gelindes Erwärmen aus dem Alkohol gasförmig entwickelt wird. Schwach knoblauchartig riechendes Gas, bei —17° condensirbar. Aus diesem Verhalten schliefst man, dafs das Chlorelayl eigentlich $C^4H^3Cl + HCl$ sei.

Wird Chlorelayl mit trocknem Chlorgas gesättigt und der Einwirkung des directen Sonnenlichts ausgesetzt, so wird es, unter Bildung von Chlorwasserstoff, in einen anderen liquiden Körper, $C^4H^3Cl^3$ (Acetylchlorid), verwandelt, dessen spec. Gewicht in liquider Form 1,422, in Gasform 4,60, und dessen Siedepunkt 115° ist. In einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol verwandelt er sich, unter Bildung von Chlorkalium, wieder in ein anderes Liquidum, $C^4H^2Cl^2$, von 1,250 spec. Gewicht und 40° Siedepunkt.

Durch weitere allmählige Einwirkung von Chlorgas auf Chlorelayl unter Mitwirkung des Lichts können ihm noch weitere Wasserstoff-Aequivalente entzogen werden; es entsteht zuletzt ein ölförmiger Körper, C^4HCl^5, von 1,663 spec. Gewicht und 153° Siedepunkt, der sich in einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol unter Bildung von Chlor-

kalium in $C^4 Cl^4$ verwandelt. Dieser Chlorkohlenstoff hat 1,619 spec. Gewicht und 122° Siedepunkt. Wird aber der Körper $C^4 H Cl^5$ im Sonnenschein der Einwirkung von überschüssigem Chlorgas ausgesetzt, so verwandelt er sich in den krystallisirten Chlorkohlenstoff, $C^4 Cl^6$ (Kohlensesquichlorid) *). Durch Sublimation oder aus einer mit Aether vermischten Lösung in Alkohol wird er in guten Krystallen erhalten. Er hat einen campherähnlichen Geruch, schmilzt bei 160° und siedet bei 180°. Sein spec. Gewicht in Gasform ist 8,16 und sein Aequivalent entspricht 4 Volumen. Man bereitet ihn gewöhnlich, indem man Chlorelayl unmittelbar mit einem grofsen Ueberschufs von Chlorgas der Wirkung des Sonnenscheins aussetzt. Er entsteht auch unmittelbar aus dem liquiden Chlorkohlenstoff durch Einwirkung von Chlor.

Brom und *Jod* vereinigen sich ebenfalls unmittelbar mit dem Elaylgas zu dem Chlorelayl analogen Körpern, $C^4 H^4 Br^2$ und $C^4 H^4 I^2$. Ersterer ist liquid, letzterer, der am leichtesten bei 50° entsteht, fest, krystallisirt, von durchdringendem Geruch, in Elaylgas unverändert sublimirbar, aber schon im Licht sich leicht zersetzend. Das Bromelayl erleidet ähnliche Verwandlungen wie das Chlorelayl; man erhält aber nur $C^4 H^3 Br$ und $C^4 H^3 Br^3$. Bromkohlenstoff und Jodkohlenstoff sind bis jetzt nicht darstellbar.

Elaylplatinchlorür, $2KCl + (4PtCl + C^4 H^4)$. Diese in citrongelben Prismen krystallisirende, beim Erhitzen mit Flamme verbrennende Platin-Doppelverbindung entsteht, wenn man eine Auflösung von Platinchlorid in Alkohol mit etwas Salzsäure und Chlornatrium versetzt, längere Zeit gelinde erwärmt und dann mit kohlensaurem Kali sättigt. Beim Kochen ihrer Lösung wird sie zersetzt.

2. Verbindungen des Aethyloxyds mit Säuren.

Durch den Einflufs von nicht oxydirend wirkenden Sauerstoffsäuren auf den Alkohol wird derselbe getheilt in

*) Vergl. Th. I. S. 30.

Wasser und in *Aethyloxyd*, welches mit der einwirkenden Säure in Verbindung tritt und dadurch eine grofse Anzahl von Alkoholarten hervorbringen kann, die an der Stelle des Wassers im gewöhnlichen Alkohol eine Säure enthalten. Diese sogenannten zusammengesetzten Aetherarten sind als den Fetten analoge, gepaarte Verbindungen zu betrachten, und nicht als Salze mit Aethyloxyd als Basis, da sie sich nicht wie wirkliche Salze mit anderen Salzen wechselseitig zersetzen lassen. Die mit 1 Atom Säure sind neutral, die mit 2 At. Säure sind sauer und bilden mit Basen Salze, analog z. B. der Benzoëschwefelsäure. Der mit der Säure verbundene Körper, das Aethyloxyd, $C^4H^5O = \dot{A}e$, ist nicht für sich isolirbar. Das Aequivalent seiner Verbindungen entspricht in Gasform 4 Volumen. Wird es durch die Einwirkung von starken Basen von der Säure getrennt, so nimmt es die Elemente von 1 Atom Wasser auf und kommt als Alkohol zum Vorschein. Es ist isomerisch mit dem Aether, der aber ein anderer Körper ist und anders constituirt sein mufs, da er nicht fähig ist, mit den Säuren solche zusammengesetzte Aetherarten oder mit Wasser Alkohol zu erzeugen.

Die Wasserstoffsäuren dagegen zersetzen sich mit dem Alkohol in der Weise, dafs aus letzterem 2 Atome Wasser abgeschieden werden, indem das Radical der Säure mit dem Radical des Aethyloxyds, dem Aethyl, C^4H^5, in Verbindung tritt, und dadurch die dem Aethyloxyd analoge Haloïdverbindung bildet. Werden diese Haloïdverbindungen auf geeignete Weise z. B. mit einem Schwefel-Alkali in Berührung gebracht, so entsteht das analoge Schwefeläthyl.

In dem Folgenden sind die Aethyloxyd-Verbindungen vorläufig noch mit der früheren Benennungsweise bezeichnet. Nur die merkwürdigeren sind angeführt. Auch giebt es Säuren, deren Aetherarten bis jetzt noch nicht dargestellt werden konnten. — Die Aetherarten der meisten schwächeren Säuren können nur unter gleichzeitiger Mitwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure hervorgebracht werden.

Schwefelsäure-Aether, $C^4H^5O\ddot{S}$, ist nicht mit Sicherheit bekannt. Die saure Verbindung, die sogenannte *Aether-* oder *Aethyloxyd-Schwefelsäure*, $\dot{H}+C^4H^5O\ddot{S}^2$, bildet sich allmählig in einem unter Vermeidung von Erhitzung gemachten Gemische von gleichen Gewichtstheilen Alkohol von 85 Proc. und Schwefelsäure. Zur Abscheidung der frei gebliebenen Schwefelsäure wird das Gemische nach 24 Stunden mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, das schwefelsaure Salz vom aufgelösten äthyloxydschwefelsauren Baryt abfiltrirt, und dieses durch vorsichtiges Abdampfen krystallisirt erhalten. Durch genaue Ausfällung seiner Lösung mit Schwefelsäure wird die saure Verbindung isolirt, die aber nur im leeren Raum ohne Wärme und nur bis zu einem gewissen Grad zu einer sehr sauren, dicken Flüssigkeit concentrirt werden kann. Wird sie im verdünnten Zustand erhitzt, so theilt sie sich in Schwefelsäure und Alkohol, im concentrirten in Schwefelsäure und Aether. Diese letztere Zersetzung erleidet sie auch in dem ursprünglichen, unverdünnten Gemische von Schwefelsäure und Alkohol, namentlich wenn das Verhältnifs von Säure und Alkohol wie 2 : 1 ist, und dieses Gemische bis zum Siedepunkt, d. h. bis zu 140°, erhitzt wird. Hierauf scheint vorzüglich die Bildung des Aethers bei seiner Bereitung zu beruhen.

Diese saure Verbindung bildet mit allen Basen meist krystallisirbare Salze, zusammengesetzt nach der Formel des leicht löslichen, gut krystallisirenden *Barytsalzes*, $=\dot{B}a+C^4H^5O\ddot{S}^2$. Man erhält sie wie das Barytsalz, oder durch wechselseitige Zersetzung dieses letzteren mit den schwefelsauren Salzen der anderen Basen. Bei der Destillation mit Kalkhydrat geben sie schwefelsaures Salz und Alkohol. Die Aethyloxydschwefelsäure ist isomerisch mit der einen Aetherschwefelsäure, aber in ihren Eigenschaften wesentlich davon verschieden.

Schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol, $C^4H^5O\ddot{S}+C^4H^4\ddot{S}$ (schweres Weinöl) entsteht durch Destillatiou eines wasserfreien Alkalisalzes der vorhergehenden Verbindung, am

besten in Vermischung mit gebranntem Kalk, oder auch durch Destillation eines Gemisches von 1 Th. Alkohol mit $2\frac{1}{2}$ Th. concentrirter Schwefelsäure. Farbloses Liquidum, von öliger Consistenz, aromatischem Geruch und Geschmack, 1,133 spec. Gewicht, in Wasser wenig löslich. Mit Wasser erwärmt, zerfällt sie in Aethyloxydschwefelsäure, welche sich auflöst, und in *Aetherol*, C^4H^4 (leichtes Weinöl), welches sich als ein Oel, auf dem Wasser schwimmend, abscheidet und bei 280° siedet. Mit der Zeit bildet sich darin ein damit polymerer Körper, das *Aetherin*, welches durch Abkühlung auskrystallisirt. Es bildet harte, farblose Prismen, in Wasser unlöslich, bei 110° schmelzbar und flüchtig.

Salpetersäure-Aether, $C^4H^5O\ddot{\ddot{N}}$, entsteht durch Destillation eines Gemisches von gleichen Gewichtstheilen concentrirter Salpetersäure und starkem Weingeist, in dem man etwa $\frac{1}{50}$ Harnstoff aufgelöst hat. Ohne letzteren zerstören sich Säure und Alkohol unter heftiger Einwirkung und Bildung von Salpetrigsäure-Aether. Farbloses, angenehm riechendes, süfslich und brennend schmeckendes Liquidum, von 1,112 spec. Gewicht, 85° Siedepunkt, mit Wasser nicht mischbar, mit weifser Flamme brennbar, sein Gas beim stärkeren Erhitzen explodirend.

Salpetrigsäure-Aether, $C^4H^5O\ddot{\ddot{N}}$, entsteht beim Vermischen von liquider salpetriger Säure*) mit abgekühltem wasserhaltigen Alkohol, wobei sich der Aether sogleich ausscheidet, oder indem man die Säure dampfförmig in den Alkohol leitet und den gasförmig weggehenden Aether durch gute Abkühlung condensirt. — Blafsgelbes, angenehm obstartig riechendes, sehr dünnflüssiges Liquidum von 0,947 spec. Gewicht und 16°,5 Siedepunkt, bei Sommertemperatur also gasförmig, mit Wasser nicht mischbar.

Aethyloxyd-Phosphorsäure, $\dot{H}^2 + C^4H^5\ddot{\ddot{O}}P$, bildet mit Basen krystallisirende Salze. Entsteht beim Erwärmen ei-

*) Erhalten durch gelindes Erhitzen von 1 Th. Stärke mit 10 Th. starker Salpetersäure und Condensation des Dampfes durch Abkühlung mit Eis.

nes Gemisches von syrupförmiger Phosphorsäure und Alkohol. Dicke, saure, mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Giebt beim stärkeren Erhitzen Alkohol, Aether und Weinöl Die *Diäthyloxyd-Phosphorsäure*, $\dot{H} + (2C^4H^5O)PO^5$, entsteht, wenn man wasserfreie Phosphorsäure allmählig Alkoholdampf absorbiren läfst. Durch Destillation ihres krystallisirten, schmelzbaren Bleisalzes erhält man den *Phosphorsäure-Aether*, $3C^4H^5O . PO^5$, als ätherisch riechendes Liquidum.

Ueberchlorsäure-Aether, $C^4H^5O\dddot{Cl}$, durch Destillation eines Gemenges von schwefelsaurem Aethyloxydkali und überchlorsaurem Baryt. Farbloses, angenehm riechendes Liquidum, schwerer als Wasser. Explodirt beim Erhitzen, zuweilen von selbst, mit der gröfsten Heftigkeit, daher seine Darstellung die gröfste Vorsicht erfordert.

Kieselsäure-Aether, $3C^4H^5O . \ddot{Si}$, bildet sich durch wechselseitige Einwirkung von Alkohol und Kieselsuperchlorid. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit von 0,983 spec. Gewicht und 165° Siedepunkt. Verbrennt mit leuchtender Flamme und weifsem Rauch von Kieselsäure. Verwandelt sich in feuchter Luft allmählig in Alkohol und opalähnliche, durchsichtige Kieselsäure.

Kohlensäure-Aether, $C^4H^5O\ddot{C}$, ist nur durch Einwirkung von Natrium auf Oxalsäure-Aether hervorzubringen. Farblose, dünne, angenehm riechende Flüssigkeit von 0,975 spec. Gewicht und 125° Siedepunkt, unlöslich in Wasser. Sein Aequivalent macht in Gasform nur 2 Volumen aus. — Wird eine Lösung von frisch geschmolzenem Kalihydrat in wasserfreiem Alkohol unter starker Abkühlung mit Kohlensäuregas gesättigt, so bildet sich ein in perlmutterglänzenden Blättern krystallisirendes Salz, welches aus $C^4H^5O\ddot{C} + \dot{K}\ddot{C}$ besteht und sich mit Wasser augenblicklich in Alkohol und Kali-Bicarbonat zerlegt. Es ist in Alkohol löslich, woraus es durch Zumischung von Aether krystallinisch gefällt wird.

Oxalsäure-Aether, $C^4H^5O\ddot{C}$, durch Destillation von

1 Th. zweifach-oxalsaurem Kali mit 1 Th. Alkohol und 2 Th. Schwefelsäure. Nachdem etwas Alkohol und gewöhnlicher Aether übergegangen sind, kommt der Oxaläther, der mit Wasser einige Mal gewaschen und dann für sich umdestillirt wird. — Farbloses Liquidum von schwachem, eigenem Geruch, 1,093 spec. Gewicht, 183° Siedepunkt, mit Wasser nicht mischbar, womit er sich aber bald in Oxalsäure und Alkohol verwandelt. Mit kaustischem Ammoniak verwandelt er sich in Alkohol und Oxamid (S. 14). In einer Lösung von Ammoniakgas in Alkohol verwandelt er sich in Oxaminsäure-Aether (Oxamethan).

Oxaminsäure-Aether, $C^4H^5O . C^4NH^2O^5$. Glänzende Prismen, bei 100° schmelzbar, bei 220° sublimirbar, in Wasser und Alkohol unverändert löslich; aber durch Kochen der Wasserlösung verwandelt er sich in Alkohol und zweifach-oxalsaures Ammoniumoxyd.

Carbaminsäure-Aether, Urethan, $C^4H^5O . C^2H^2NO^3$, entsteht durch Einwirkung von concentrirtem Ammoniak auf Kohlensäure-Aether oder, unter Bildung von Chloräthyl, durch Einwirkung von gasförmigem Chlorcyan auf reinen Alkohol. Grofse farblose Krystalle, unter 100° schmelzbar, bei 180° unverändert flüchtig. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Die darin enthaltene Säure ist nicht für sich isolirbar.

Allophansäure-Aether, $C^4H^5O . C^4H^3N^2O^5$, entsteht, wenn das Gas von wasserhaltiger Cyansäure in Alkohol geleitet wird. Farblose, geschmack- und geruchlose Prismen, in heifsem Wasser löslich. Zerfällt bei der Destillation in Alkohol und Cyanursäure. Die Allophansäure bildet sich nur auf diesem Wege; von dem Aether läfst sie sich auf andere Basen übertragen, sie ist aber nicht isolirbar. Getrennt von der Base zerfällt sie, unter Aufnahme der Elemente von 1 Atom Wasser, in Kohlensäure und Harnstoff. Sie enthält die Elemente von 2 At. Cyansäure und 3 At. Wasser.

Cyanursäure-Aether, $C^{18}H^{15}N^3O^6$ ($= 3C^4H^5O . C^6N^3O^3$?), wird durch Destillation von cyanursaurem mit äthyloxydschwefelsaurem Kali erhalten. Krystallisirt

in grofsen, farb- und geruchlosen Prismen, bei 85° schmelzbar, bei 276° siedend. In Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich. Mit kaustischem Kali bildet er keinen Alkohol (Siehe Aethylamin).

Cyansäure-Aether, $C^4H^5O . C^2NO$, entsteht, nebst dem vorhergehenden, durch Destillation von cyansaurem mit äthyloxydschwefelsaurem Kali. Dünnes, äufserst heftig riechendes Liquidum, leichter als Wasser, mit dem es sich in Kohlensäure und einen krystallisirbaren Körper = $C^{10}H^{12}N^2O^2$ (Diäthylaminharnstoff) verwandelt.

Aethyloxyd-Weinsäure, $\dot{H} + C^4H^5O\bar{T}r^2$, bildet sich bei längerer Erwärmung einer Lösung von Weinsäure in Alkohol. Geruchlose Prismen von süfslich saurem Geschmack, an der Luft zerfliefslich, nicht flüchtig. Bildet mit Basen Salze. Ganz ähnlich ist die *Aether-Traubensäure*.

Citronensäure-Aether, $C^4H^5O\bar{C}i$, wird erhalten, wenn man in eine siedendheifse, gesättigte Lösung von Citronensäure in Alkohol Salzsäuregas bis zur Sättigung leitet. Klares, gelbliches Oel von schwachem Geruch und unangenehmem Geschmack, von 1,142 spec. Gewicht, mit Wasser nicht mischbar, in der Wärme leicht zersetzbar.

Aconitsäure-Aether, $C^4H^5O\bar{A}cn$, farbloses Liquidum von aromatischem Geruch, von 1,074 spec. Gewicht, bei 236° siedend unter Zersetzung.

Aepfelsäure-Aether bildet sich wie der Citronenäther, wird aber bei der Destillation der Flüssigkeit verwandelt in:

Fumarsäure-Aether, $C^4H^5O\bar{F}u$. Oelförmig, von Fruchtgeruch, schwerer als Wasser, damit nicht mischbar. Durch kaustisches Ammoniak verwandelt es sich in Alkohol und Fumaramid (S. 25).

Bernsteinsäure-Aether, $C^4H^5O\bar{S}c$, wie der Citronenäther bereitet. Farblos, ölförmig, von schwachem Geruch, 1,036 spec. Gewicht und 214° Siedepunkt. In Wasser unlöslich. Verwandelt sich mit Ammoniak in Alkohol und Succinamid (S. 27).

Benzoësäure-Aether, $C^4H^5O\bar{B}z$. Durch Destillation

von Benzoësäure mit Alkohol und rauchender Salzsäure, oder durch Auflösen des Benzoyl-Acichlorids (S. 105) in Alkohol. Farbloses, dickflüssiges, wohlriechendes Liquidum, von 1,054 spec. Gewicht, bei 209° unzersetzt destillirbar, in Wasser unlöslich, sich nicht damit zersetzend. Verwandelt sich bei 209° mit Ammoniakgas in Alkohol und Benzamid (S. 29).

Opiansäure-Aether, $C^4H^5O\bar{O}p$, ist nur durch Einwirkung von schwefliger Säure auf ein Gemenge von Alkohol und Opiansäure hervorzubringen. Feine, geruchlose Prismen, schon in siedendem Wasser schmelzbar, darin unlöslich, in Alkohol löslich, sublimirbar.

Stearinsäure-Aether, $C^4H^5O\bar{S}tr$, durch Sättigung einer Lösung von Stearinsäure in Alkohol mit Salzsäuregas. Feine, glänzende Nadeln, geruch- und geschmacklos, bei 30° schmelzbar, wachsähnlich erstarrend, nicht flüchtig, in Wasser unlöslich.

Margarinsäure-Aether, $C^4H^5O\bar{M}gr$, wird wie der vorhergehende bereitet. Sehr glänzende Krystallblätter, ohne Geruch und Geschmack, bei 21°,5 schmelzbar, unverändert destillirbar.

Elaïnsäure-Aether, $C^4H^5O\bar{E}l$, farb- und geruchloses Oel, auf Wasser schwimmend.

Elaïdinsäure-Aether, $C^4H^5O\bar{E}d$, farb- und geruchloses Oel von 0,868 spec. Gewicht, bei 370° unzersetzt destillirbar.

Oenanthsäure-Aether, $C^4H^5O\bar{O}e$, macht einen Bestandtheil des Weins und Kornbranntweins aus und geht bei der Branntweinbereitung besonders zuletzt mit dem Fuselöl über; wird bei der Destillation der Weinhefe gewonnen. — Farblose, dünne Flüssigkeit von starkem, weinartigem Geruch, 0,862 spec. Gewicht und 225° Siedepunkt, in Wasser unlöslich.

Buttersäure-Aether, $C^4H^5O\bar{B}u$, bildet sich augenblicklich und scheidet sich ab beim Vermischen einer Lösung von Buttersäure in gleich viel Alkohol mit Schwefelsäure. Farbloses, dünnes Liquidum von angenehmem Obstgeruch,

0,902 spec. Gewicht und 119° Siedepunkt, in Wasser wenig löslich. Durch Ammoniak verwandelt er sich in Butyramid (S. 84).

Zimmtsäure-Aether, $C^4H^5O\overline{C}in$, farbloses Liquidum, von zimmtähnlichem Geruch, 1,13 spec. Gewicht und 260° Siedepunkt, in Wasser unlöslich.

Anissäure-Aether, $C^4H^5O\overline{A}n$, farblos, ölförmig, von Anisgeruch, schwerer als Wasser, bei 250° siedend, leicht zersetzbar.

Chloranissäure-Aether, $C^4H^5O . C^{16}H^6ClO^5$, entsteht, indem man in den vorigen trocknes Chlorgas leitet. Glänzende Prismen, leicht schmelzbar und sublimirbar, in Wasser unlöslich.

Spirsäure-Aether, $C^4H^5O\overline{S}p$, farbloses Oel von sehr angenehmem Geruch, schwerer als Wasser, siedet bei 225°, in Wasser wenig löslich. Verbindet sich mit 1 Atomgewicht von Basen ohne Zersetzung zu Salzen.

Lecanorsäure-Aether, $C^4H^5O\overline{L}ec$, entsteht unmittelbar, wenn Lecanorsäure in Alkohol aufgelöst und die Lösung verdunstet wird. Feine Prismen ohne Geruch, bei 120° schmelzend, sublimirbar, in siedendem Wasser löslich. Verbindet sich ohne Zersetzung mit Basen.

Aethyloxyd - Sulfocarbonsäure, Xanthogensäure, $\dot{H} + C^4H^5O\overset{''}{C}^2$. Wird in einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol bis zur Neutralisation Kohlensulfid aufgelöst und die Lösung allmählig bis 0° abgekühlt, so krystallisirt daraus ein in Wasser leicht lösliches Salz in farblosen Prismen, das aethyloxydsulfocarbonsaure Kali, $\dot{K} + C^4H^5O\overset{''}{C}^2$ *). Aehnliche Salze bilden die anderen Basen; die unlöslichen werden durch wechselseitige Zersetzung mit dem Kaliumsalz gebildet.

Wird das Kaliumsalz mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, so scheidet sich die Aethersulfocarbonsäure in

---

*) Kann auch als $(\dot{K} + C^4H^5O\ddot{C}^2) + 2(\dot{K} + C^4H^5S\overset{''}{C}^2)$ betrachtet werden.

Gestalt eines untersinkenden, farblosen, stark riechenden Oels ab, das wiederholt und ohne es aufzurühren mit vielem kalten Wasser gewaschen wird. An der Luft verändert es sich rasch. Schon bei 24° fängt es an sich zu zersetzen, erhitzt sich von selbst zum Sieden und zerfällt in Alkohol und Kohlensulfid.

3. Verbindungen des Aethyls mit den Salzbildern.

Chloräthyl, C^4H^5Cl. Alkohol wird mit Salzsäuregas gesättigt, die Flüssigkeit in einem Gasapparat zum Sieden erhitzt, das sich entwickelnde Chloräthylgas zur Reinigung durch Wasser von 25° geleitet und dann in einem wenigstens bis zu 0° abgekühlten Gefäfs condensirt. — Farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, 0,874 spec. Gewicht und 12° Siedepunkt, also bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig. Brennt mit grüngesäumter Flamme und Bildung von Salzsäuregas. In Wasser wenig löslich. Durch kaustisches Kali in Alkohol wird es, unter Bildung von Chlorkalium, in Alkohol, verwandelt.

Bromäthyl, C^4H^5Br, und *Jodäthyl*, C^4H^5I, entstehen auf dieselbe Weise, oder auch indem man unter Alkohol Phosphor mit Brom oder Jod in Berührung bringt, hierauf destillirt und aus dem Destillat die Verbindung durch Wasser ausscheidet. Beide sind farblose, dem Chloräthyl ähnlich riechende, aber in Wasser untersinkende Flüssigkeiten, das erstere bei 40°, das zweite bei 72° siedend.

Cyanäthyl, $C^4H^5.C^2N$, wird durch Destillation eines Gemenges von Cyankalium und äthyloxydschwefelsaurem Kali erhalten. Farbloses, knoblauchähnlich riechendes, giftiges Liquidum von 0,787 spec. Gewicht und 82° Siedepunkt, mit Wasser nicht mischbar. Mit kaustischem Kali erwärmt, verwandelt es sich in Ammoniak und propionsaures Kali (Seite 61). Läfst man es tropfenweise auf Kalium fallen, so entsteht, unter heftiger Einwirkung und Bildung von Cyankalium und flüchtigen Producten, das *Cyanäthylin*, $C^{18}H^{15}N^3$, eine organische Base, die mit Cyanäthyl polymer ist. Es krystallisirt in farblosen Blätt-

chen, ist geruch- und fast geschmacklos, in Wasser schwer löslich, schmelzbar, und sättigt die Säuren.

Rhodanäthyl, $C^4H^5.C^2NS^2$, durch Destillation concentrirter Lösungen von äthyloxydschwefelsaurem Kalk und Rhodankalium. Dem vorigen ähnlich riechendes Liquidum von 1,020 spec. Gewicht und 146° Siedepunkt, mit Wasser nicht mischbar.

4. Verbindungen des Aethyls mit Schwefel, Selen, Tellur, Antimon und Metallen.

Schwefeläthyl, C^4H^5S, wird am besten erhalten durch Einleiten von Chloräthylgas in eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium in Alkohol und Destillation. Aus dem alkoholhaltigen Destillat wird das Schwefeläthyl durch Wasser ausgeschieden. — Farbloses, dünnes Liquidum von sehr unangenehmem, durchdringendem Geruch, 0,825 spec. Gew. und 75° Siedepunkt. Verbrennt mit blauer Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. Das *Zweifach-Schwefeläthyl*, $C^4H^5S^2$, entsteht durch Destillation von Zweifach-Schwefelkalium mit äthyloxydschwefelsaurem Kali, beide in Auflösung. Sehr übel riechendes, farbloses Liquidum, eben so schwer wie Wasser, darin unlöslich, bei 151° siedend. Mit KS^3 erhält man das ganz ähnliche $C^4H^5S^3$.

Schwefelalkohol. Aethyl-Sulfhydrat, Mercaptan, $C^4H^6S^2$ ($C^4H^5S.HS$), entsteht durch Destillation der vermischten concentrirten Auflösungen von Kalium-Sulfhydrat und äthyloxydschwefelsaurem Kali. Man vermischt nämlich 2 Th. Schwefelsäure mit 1 Th. Alkohol, sättigt nach 24 Stunden das Gemische mit $\dot{K}\ddot{C}$, löst darin eben so viel Kalihydrat auf, als $\dot{K}\ddot{C}$ verbraucht wurde, giefst die Lösung vom $\dot{K}\dddot{S}$ ab, sättigt sie mit Schwefelwasserstoffgas und destillirt. — Sehr dünne, farblose, äufserst übel riechende Flüssigkeit von 0,831 spec. Gewicht und 36° Siedepunkt. Mit Wasser nicht mischbar, sehr entzündlich.

Mit vielen Metalloxyden zersetzt sich das Mercaptan in der Art, dafs $\frac{1}{6}$ seines Wasserstoffs mit dem Sauerstoff des Oxyds Wasser, und die Hälfte des Schwefels ein Schwe-

felmetall bildet, welches mit dem Schwefeläthyl in Verbindung tritt zu festen Körpern, zusammengesetzt nach der Formel z. B. der Quecksilber-Verbindung $= C^4H^5SHgS$. Diese entsteht, unter heftiger Erhitzung, wenn Quecksilberoxyd mit Mercaptan in Berührung kommt. Sie krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, farblosen Blättern, ist leicht schmelzbar und verwandelt sich mit Schwefelwasserstoff wieder in Mercaptan und HgS, daher sie ein Mittel zur Reinigung des rohen Mercaptans darbietet.

Aethyl-Sulfocarbonat, $C^4H^5S.CS^2$, entsteht, unter gleichzeitiger Bildung von Chlorkalium, wenn man Chloräthylgas in eine Alkohollösung von Kalium-Sulfocarbonat leitet (bereitet mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol und Schwefelwasserstoff und Sättigen mit Kohlensulfid). — Gelbes, ölförmiges Liquidum von knoblauchähnlichem Geruch, schwerer als Wasser, darin unlöslich. Mit Schwefelkalium bildet es Kalium-Sulfocarbonat und Schwefeläthyl.

Selenäthyl, C^4H^5Se, wird durch Destillation einer Lösung von Einfach-Selenkalium mit äthyloxydschwefelsaurem Kali erhalten. Blafsgelbes Liquidum von scheufslichem Geruch, schwerer als Wasser. Es verhält sich ganz wie ein organisches Radical. Durch Salpetersäure wird es zu salpetersaurem Selenäthyloxyd oxydirt, aus dessen Lösung Salzsäure das Chlorselenäthyl, C^4H^5SeCl, als blafsgelbes, schweres Oel fällt. — Der *Selenalkohol*, $C^4H^6Se^2$, verhält sich ganz wie der Schwefelalkohol, riecht aber noch unerträglicher.

Telluräthyl, C^4H^5Te, wird ganz ähnlich wie das Selenäthyl bereitet, nur erfordert die leichte Oxydirbarkeit der purpurrothen Tellurkaliumlösung, dafs die Gefäfse dabei mit Kohlensäuregas gefüllt sind. Rothgelbes, in Wasser untersinkendes Liquidum von höchst stinkendem Geruch.

Es verhält sich vollkommen wie ein Radical. Von Salpetersäure wird es zu salpetersaurem *Telluräthyloxyd* aufgelöst, dessen alkalisch reagirende Base, C^4H^5TeO, sich isoliren und auch mit anderen Säuren zu krystallisirenden Salzen verbinden läfst. Schweflige Säure reducirt daraus

ölförmiges Telluräthyl. Chlorwasserstoffsäure fällt daraus ölförmiges, farbloses *Chlortelluräthyl*, C^4H^5TeCl, Jodwasserstoffsäure orangegelbes, pulverförmiges *Jodtelluräthyl*, C^4H^5TeI, welches bei 50° schmilzt und zu einer grofsblättrigen, rothgelben Masse erstarrt. Mit liquidem Ammoniak bildet die Chlorverbindung sogleich Salmiak und in farb- und geruchlosen Prismen krystallisirendes *Telluräthyl-Oxychlorür*, $C^4H^5TeO + C^4H^5TeCl$. Salzsäure fällt aus seiner Lösung Chlortelluräthyl. Eben so verhält sich das Jodtelluräthyl.

Arsenikäthyl. Wenn Arseniknatrium, zur Mäfsigung der Einwirkung mit Quarzsand gemengt, mit Jodäthyl vermischt und in einem mit Kohlensäuregas gefüllten Apparat destillirt wird, so erhält man eine höchst stinkende, an der Luft sich von selbst entzündende Flüssigkeit. Sie ist ein Gemenge von Arsenikbiäthyl und Arseniktriäthyl, die durch vorsichtige Destillation in einer Kohlensäureatmosphäre getrennt werden, indem das Arseniktriäthyl, welches die Hauptmenge ausmacht, als das flüchtigere zuerst übergeht.

Das *Arsenikbiäthyl*, $C^8H^{10}As$, ist ein gelbliches Liquidum von stinkendem Knoblauchgeruch, entzündet sich von selbst an der Luft, siedet bei 190°, ist schwerer als Wasser, damit nicht mischbar. Es verhält sich ganz wie ein Radical und verbindet sich mit 1 Aeq. Sauerstoff, Chlor etc.

Das *Arseniktriäthyl*, $C^{12}H^{15}As$, ist ein farbloses, dünnes, stark lichtbrechendes Liquidum von stinkendem Knoblauchgeruch, 1,151 spec. Gew., mit Wasser nicht mischbar, bei 140° siedend. An der Luft raucht es, entzündet sich aber erst beim Erwärmen. Es verhält sich ebenfalls vollkommen wie ein Radical und verbindet sich mit 2 Aeq. Sauerstoff, Schwefel, Jod etc.

Arsenikäthylium, $C^{16}H^{20}As$, bis jetzt nur in Verbindungszustand bekannt, wird als krystallisirte Jodverbindung gebildet beim Vermischen von Arseniktriäthyl mit Jodäthyl. Wird die wässrige Lösung dieser Jodverbindung mit Silberoxyd behandelt, so entsteht das Arsenikäthyliumoxyd, $C^{16}H^{20}AsO$, ein alkalisch reagirendes, in Wasser leicht

lösliches basisches Oxyd. Durch Sättigen desselben mit Salzsäure erhält man die Chlorverbindung in farblosen, zerfliefslichen Krystallen.

Stibäthyl, $C^{12}H^{15}Sb$ ($=3C^4H^5+Sb$). Entsteht durch Destillation von Antimonkalium mit Jodäthyl. Die Einwirkung ist so heftig, dafs das gepulverte Antimonkalium mit Quarzsand gemengt sein mufs. Das Destillationsgefäfs mufs mit Kohlensäuregas gefüllt sein. — Farbloses, dünnes, in Wasser unlösliches Liquidum von 1,324 spec. Gewicht und 158° Siedepunkt, riecht zwiebelähnlich, raucht an der Luft, entzündet sich dann und verbrennt mit leuchtender Flamme.

Es ist ein Radical. Bei allmäligem Luftzutritt oxydirt es sich zu in Wasser löslichem *Stibäthyloxyd*, $C^{12}H^{15}SbO^2$, welches mit Säuren krystallisirende neutrale Salze bildet, enthaltend 2 Atome Säure. Aus ihren Lösungen fällt Chlorwasserstoffsäure das *Chlorstibäthyl*, $C^{12}H^{15}SbCl^2$, als ein farbloses, schweres Liquidum. Das *Jodstibäthyl*, $C^{12}H^{15}SbI^2$, krystallisirt in farblosen Prismen, leicht schmelzbar. Das *Schwefelstibäthyl*, $C^{12}H^{15}SbS^2$, entsteht durch Kochen einer Lösung von Stibäthyl in Aether mit Schwefel. Es krystallisirt in kleinen, glänzenden Prismen, unangenehm riechend, schmelzbar.

Bismäthyl, $C^{12}H^{15}Bi$, entsteht aus Wismuthkalium und Jodäthyl. Es ist ein schweres, sehr unangenehm riechendes, nicht flüchtiges Liquidum, das aus der Masse mit Aether ausgezogen wird. An der Luft raucht es und entzündet sich von selbst. Es verhält sich ebenfalls wie ein Radical.

Stannäthyl, C^4H^5Sn, ist eine dicke, schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von sehr stechendem Geruch, die sich bei 150° unter Sieden zersetzt. An der Luft oxydirt es sich zu weifsem, amorphem *Stannäthyloxyd*, C^4H^5SnO, welches in Wasser unlöslich ist, sich aber mit Säuren zu Salzen verbindet. Mit Salzsäure bildet es krystallisirendes, stark riechendes, flüchtiges *Chlorstannäthyl*, C^4H^5SnCl. Aus seiner Lösung in Wasser scheidet Zink ölförmiges Stann-

äthyl aus. Das *Jodstannäthyl* krystallisirt in langen blafsgelben Prismen, riecht stechend, schmilzt leicht und siedet bei 240°. In heifsem Alkohol ist es leicht löslich, in Wasser nur wenig löslich. Ammoniak fällt aus seiner Lösung Stannäthyloxyd. Es ist das Material zur Darstellung aller Stannäthyl-Verbindungen und wird durch Erhitzen von Jodäthyl mit Zinn bei 160° erhalten. Auch entsteht es unter dem längeren Einflufs des directen Sonnenlichts.

Uebrigens können durch Einwirkung von Zinnnatrium auf Jodäthyl noch mehrere andere Verbindungen zwischen Aethyl und Zinn, die sich ebenfalls wie Radicale verhalten, hervorgebracht werden.

Zinkäthyl, C^4H^5Zn, entsteht durch Erhitzen von Jodäthyl mit überschüssigem Zink bei 150° (siehe Aethyl). Es ist ein klares Liquidum, welches sich bei gröfserer Masse an der Luft von selbst entzündet, in kleinerer sich allmälig in ein weifses basisches Zinkäthyloxyd verwandelt. Mit Wasser zersetzt es sich sogleich in Jodwasserstoffsäure und Aethylwasserstoff.

Hydrargyräthyl. C^4H^5Hg, ist bis jetzt nur in Verbindungen bekannt. Das *Jodhydrargyräthyl*, C^4H^5HgI, entsteht wenn man Jodäthyl mit Quecksilber im zerstreuten Licht in Berührung läfst, wobei es allmälig zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, schmelzbar und sublimirbar.

5. Aethylamine.

Aethylamin, C^4H^7N, oder Ammoniak, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Aethyl substituirt ist $=NH^2C^4H^5$. Es bildet sich, wenn man Jodäthyl mit kaustischem Ammoniak in einem langen verschlossenen Rohr längere Zeit bei 100° erhitzt, oder wenn man eine Auflösung von Jodäthyl in einem gleichen Volum absoluten Alkohols mit Ammoniakgas sättigt und längere Zeit verschlossen erwärmt, bis Wasser kein Jodäthyl mehr ausscheidet. Das Jodäthyl ist dann in Jodäthylammonium verwandelt, das man durch Abdampfen in fester Form erhält.

Eine andere Bildungsweise ist durch Kochen des Cyansäure- oder Cyauursäureäthers (S. 155) mit Kalilauge, wobei derselbe in Kohlensäure und Aethylamin zerfällt, dessen überdestillirende Lösung in Wasser mit Salzsäure gesättigt und abgedampft wird.

Durch gelindes Erwärmen eines dieser Aethylaminsalze mit Kalilauge entbindet man das Aethylamin, welches gasförmig entweicht, zur Trocknung durch ein mit Kalihydratstücken gefülltes Rohr, und von da in ein Gefäfs geleitet wird, welches unter 0° abgekühlt ist.

Dünnes, bei +18° siedendes, fast vollkommen wie Ammoniak riechendes *Liquidum, von 0,696 specifischem* Gewicht, brennbar, mit Wasser mischbar, kaustisch alkalisch, stärkere Base als Ammoniak. Das Chloräthylammonium, $NH^3C^4H^5.Cl$, bildet grofse, blättrige Krystalle, schmelzbar und sublimirbar, zerfliefslich, in Alkohol leicht löslich, wodurch es sich von Salmiak trennen läfst.

Mit Cyansäure bildet das Aethylamin einen krystallisirbaren, dem gewöhnlichen, $C^2H^4N^2O^2$, ganz ähnlichen, homologen *Harnstoff*, $C^6H^8N^2O^2$. Er entsteht auch, wenn Cyansäureäther in Ammoniak aufgelöst wird.

Diäthylamin, $C^8H^{11}N=NH_2C^4H^5$, entsteht durch Erwärmen von Aethylamin mit Bromäthyl, wobei sich das Bromsalz in gelben Nadeln abscheidet. Sehr *flüchtiges*, leicht entzündliches, *mit Wasser mischbares Liquidum*, stark alkalisch. Mit Cyansäure bildet es den Harnstoff $C^{10}H^{12}N^2O^2$ (S. 156).

Triäthylamin, $C^{12}H^{15}N=N_3C^4H^5$, entsteht durch Erhitzen von Bromäthyl mit Diäthylamin, wobei die Flüssigkeit zu einer Masse von Krystallnadeln von Bromsalz erstarrt. Farbloses, leichtes, stark alkalisches *Liquidum*, in Wasser wenig löslich.

Phänyläthylamin, Aethylanilin, $C^{16}H^{11}N=NH.C^4H^5.C^{12}H^5$, entsteht durch Erwärmen von wasserfreiem Anilin mit Jodäthyl, wobei sich das Jodsalz in Krystallen ausscheidet. Farbloses Liquidum von 1,954 spec. Gewicht und 204° Siedepunkt. Wird an der Luft rasch braun. Bil-

det mit den Säuren krystallisirbare, sehr leicht lösliche Salze.

Cyanphänylaethylamin, $C^{18}H^{11}N^2$, ebenfalls eine Base, entsteht aus dem vorigen und Cyan und verhält sich wie das Cyananilin (S. 132).

Teträthylammoniumoxyd, $C^{16}H^{20}NO = N^4C^4H^5.O$, bildet als Hydrat feine, sehr zerfliefsliche Krystalle, schmeckt bitter und alkalisch und ist ein so starkes Alkali, dafs es die Fette verseift und die Metallsalze fällt. Aber schon bei 100° zerfällt es in Triäthylamin, Elaylgas und Wasser. Sein Chlorplatinsalz ist dem Platinsalmiak sehr ähnlich. Das Teträthylammonium entsteht, wenn man ein Gemische von Triäthylamin und Jodäthyl erwärmt, welches sich dabei stark erhitzt und zu einer weifsen Masse von Jodteträthylammonium, $C^{16}H^{20}NI$, erstarrt, welches in grofsen Krystallen zu erhalten ist. Bis zum Schmelzen erhitzt, zerfällt es in Jodäthyl und Triäthylamin. Kalilauge entwickelt daraus keine flüchtige Base. Silberoxyd bildet damit Jodsilber und freies Teträthylammoniumoxyd. Mit Cyansäure bildet es einen Harnstoff $= C^{18}H^{20}N^2O^2$.

6. Aethyl.

C^4H^5.

Erhitzt man in einem zugeschmolzenen Rohr Jodäthyl mit Zink bei 150°, oder setzt man Jodäthyl mit Quecksilber dem directen Sonnenlicht aus, so entsteht Jodzink, Zinkäthyl, freies Aethyl, Elaylgas und Aethylwasserstoffgas. Wird das Rohr stark abgekühlt und geöffnet, so entweichen zuerst die beiden letzteren gasförmig, nachher das Aethylgas, welches über Quecksilber aufgesammelt wird. Farbloses Gas von ätherartigem Geruch und 2,046 spec. Gewicht, dessen Aequivalent also 2 Volume bildet. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Bei +3° unter einem Druck von $2\frac{1}{2}$ Atmosphäre zu einem Liquidum condensirbar. Es verbindet sich nicht unmittelbar mit anderen Körpern und es ist zweifelhaft, ob es nicht blofs eine isomere Art

vom wirklichen verbindungsfähigen Aethyl ist und sich zu diesem verhält, wie der Aether zum Aethyloxyd.

Aethylwasserstoff, $C^4H^6 = HC^4H^5$, welcher bei der obigen Zersetzung entsteht, wird leichter erhalten durch Erhitzen von Jodäthyl, Wasser und Zink in einem verschlossenen Rohr bei 150°, wobei sich aufserdem nur Jodzink und Zinkoxyd bilden. Brennbares Gas.

7. Aldehyd.*)

$C^4H^4O^2$.

Bildung. Durch Einwirkung oxydirender Körper auf den Alkohol, wodurch unter Wegnahme von 2 Aequivalenten Wasserstoff ein neues Radical, das Acetyl, entsteht, und die Zusammensetzung des Aldehyds bleibt.

Darstellung. Ein Gemische von Alkohol, verdünnter Schwefelsäure und Mangansuperoxyd**) wird, unter guter Abkühlung des Kühlapparats, der Destillation unterworfen, so lange bis das Uebergehende anfängt sauer zu reagiren. Das Destillat, ein Gemenge von Aldehyd mit Wasser und mehreren anderen secundären Producten, wird im Wasserbade über sein gleiches Gewicht Chlorcalcium destillirt, bis die Hälfte übergegangen ist. Das Destillat wird mit seinem gleichen Volum Aether vermischt und das Gemische dann, unter starker Abkühlung, mit Ammoniakgas gesättigt. Dabei vereinigt sich der Aldehyd mit Ammoniak zu einem festen Körper, der sich in farblosen Krystallen aus dem Aether ausscheidet. Durch Destillation dieser Verbindung

*) Unter Aldehyden überhaupt versteht man eine Gruppe von Körpern, die zu den Alkoholen und deren Säuren in solcher Beziehung stehen, dafs sie sich unter Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in die letzteren verwandeln. Man rechnet dazu das Bittermandelöl, das Zimmtöl, das Aceton etc. Sie können als die Hydrate der niedrigeren Oxydationsstufen der Radicale der Alkohol-Säuren betrachtet werden.

**) 4 Th. Weingeist von 80 Proc., 6 Th. Schwefelsäure, 4 Th. Wasser, 6 Th. gepulverter Braunstein.

mit verdünnter Schwefelsäure *), unter starker Abkühlung des Recipienten, wird der Aldehyd isolirt erhalten. Zur Befreiung von Wasser wird er bei einer Temperatur von höchstens +30° über wasserfreies Chlorcalcium destillirt.

Eigenschaften. Farblose, dünne Flüssigkeit von eigenthümlichem, erstickendem Geruch, siedet bei +21°, von 0,79 spec. Gewicht, sehr brennbar. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Verwandelt sich an der Luft, unter Sauerstoff-Absorption, in Essigsäure. Seine Lösung in Wasser, mit Kalihydrat erhitzt, wird braun und scheidet einen braunen harzähnlichen Körper ab; mit salpetersaurem Silberoxyd und ganz wenig Ammoniak erhitzt, reducirt es das Silber, das sich als blanker Spiegel auf das Glas absetzt.

In Berührung mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure verwandelt sich der Aldehyd in kurzer Zeit in einen damit isomeren, liquiden Körper, der angenehm riecht, sich nicht mit Wasser mischt, bei 81° siedet und an der Luft sich nicht oxydirt. Und unter gewissen, nicht näher gekannten Umständen verwandelt er sich von selbst in noch zwei andere, krystallisirende polymere Modificationen, von denen die eine bei +2°, die andere noch nicht bei 100° schmilzt und sublimirbar ist.

Der Aldehyd kann als Acetyloxyd-Hydrat, $C^4H^3O.\dot{H}$, betrachtet werden. **)

Das *Aldehydammoniak*, $C^4H^4O^2NH^3$, bildet farblose, glänzende, rhombische Krystalle von schwachem Geruch, schmelzbar und unzersetzt destillirbar, in Wasser sehr leicht löslich. Es ist in kaustischem Kali ohne Zersetzung löslich, ist aber keine Base.

---

*) 2 Th. der Verbindung in 2 Th. Wasser gelöst, mit einem abgekühlten Gemische von 3 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Wasser.

**) Wird Platinschwamm oder dünnes Platinblech glühend über die Oberfläche von Alkohol oder Aether gehalten, so fährt es zu glühen fort, unter Bildung eines flüchtigen, die Augen höchst reizenden Körpers, dessen Natur nicht bekannt ist.

Trigensäure, $\dot{H}+C^8H^6\ddot{N}^3O^3$, entsteht, unter lebhafter Entbindung von Kohlensäure, durch Einwirkung von wasserhaltiger Cyansäure auf Aldehyd. Kleine, farblose Prismen, in Wasser schwer löslich, nicht ohne Zersetzung schmelzbar, unter Bildung von Leukolin (S. 42.). Sie enthält die Elemente von 2 At. Cyansäure und 1 At. Aldehydammoniak.

Thialdin, $C^{12}H^{13}\ddot{N}S^4$, eine organische Base, entsteht durch Einleitung von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Aldehydammoniak, wobei es sogleich auskrystallisirt. Es bildet grofse, farblose, glänzende Krystalle, hat einen unangenehmen Geruch, schmilzt bei 43° und läfst sich mit Wasser überdestilliren. In Wasser wenig löslich, in Alkohol leicht löslich. Seine Salze mit Salzsäure und Salpetersäure sind wohl krystallisirbar. Es könnte als Ammoniak, gepaart mit 2 At. vom Bisulfuret des Allyls, betrachtet werden. Mit Selenwasserstoff entsteht das ganz ähnliche *Selenaldin*.

Alanin, $C^6H^7\ddot{N}O^4$, ebenfalls eine Base, entsteht, wenn eine Lösung von Aldehydammoniak mit Cyanwasserstoffsäure und darauf mit überschüssiger Salzsäure vermischt und abgedampft wird. Aus dem erhaltenen Gemenge von Salmiak und salzsaurem Alanin wird letzteres mit Alkohol ausgezogen und dann durch Bleioxydhydrat zersetzt. Aus der abfiltrirten Lösung wird das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff gefällt. — Das Alanin bildet rhombische Prismen, ist in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich, schmeckt süfs, ist partiell sublimirbar. Mit salpetriger Säure verwandelt es sich, unter Entwickelung von Stickgas, in Milchsäure, $C^6H^5O^5$.

8. Essigsäure.

$$\dot{H}+C^4H^3O^3.$$

Bildung. Aus Aldehyd durch unmittelbare Oxydation an der Luft. Aus Alkohol unter dem Einflusse oxydirender oder seine Oxydation an der Luft vermittelnder Körper. Reiner oder mit Wasser verdünnter Alkohol oxydirt

sich für sich durchaus nicht zu Essigsäure Ferner bei der trocknen Destillation des Holzes.

Concentrirte Chlorsäure, mit Alkohol vermischt, verwandelt denselben unter Erhitzung und Chlorentwickelung in concentrirte Essigsäure.

Alkohol, mit schwarzem pulverförmigem Platin*) in Berührung gebracht, verwandelt sich, unter Erhitzung und unter Absorption von Sauerstoff aus der Luft, in concentrirte Essigsäure.

Aehnlich wie das Platin wirken gewisse organische Körper, durch deren Vermittelung verdünnter *Alkohol* bei einer *Temperatur zwischen +20° und 30°* Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und in Essigsäure übergeht. Daher die Fähigkeit eines jeden gegohrenen, also alkoholhaltigen Pflanzensaftes, sich an der Luft zu säuern. Auf diese Art entsteht der *Essig*, ein Gemenge von Essigsäure mit vielem Wasser und geringen Mengen zufälliger fremder Stoffe.

Man gewinnt ihn durch freiwillige Säuerung von Wein, Bier, gegohrenen Obstsäften, besonders unter Zusatz von etwas Essig, in Gefäfsen, welche den Luftzutritt gestatten und warm stehen. Oder durch ähnliche Säuerung von gegohrener Bierwürze, oder von Gemischen von Branntwein mit Wasser und etwas Honig und Sauerteig etc. Am zweckmäfsigsten geschieht dies bei der sogenannten *Schnellessigfabrication, wobei die zu säuernde Flüssigkeit, fast ganz in* Oberfläche verwandelt, der *Luft dargeboten* wird, dadurch dafs man sie langsam durch ein mit Hobelspähnen von Buchenholz gefülltes, in den Wänden mit Luftlöchern versehenes hohes Fafs fliefsen läfst. Die Hobelspähne müssen zuvor mit Essig getränkt worden sein.

Durch Destillation des Essigs kann man die Essigsäure von den ihr beigemengten fremden Stoffen befreien, das Wasser aber läfst sich nicht dadurch von ihr trennen. Man scheidet es ab durch Sättigen der Säure mit einer Basis und Abdampfen.

Darstellung. Durch Destillation von 1 Atomgewicht

*) Vgl, Th. I, S. 179.

wasserfreiem essigsauren Natron mit 2 At. concentrirter Schwefelsäure (=1:1,18); oder auch durch Destillation eines innigen Gemenges von gleichen Theilen wasserfreiem essigsauren Bleioxyd und geschmolzenem zweifach-schwefelsauren Kali ($\dot{K}\dddot{S}+\dot{H}\dddot{S}$).

Eigenschaften. Farblose, durchdringend und angenehm sauer riechende, scharf sauer schmeckende, ätzende Flüssigkeit, von 1,063 spec. Gewicht, raucht schwach an der Luft, siedet bei +119° und hat in Gasform 2,09 spec. Gewicht. Ihr Dampf ist entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme; sie krystallisirt bei +5° in glänzenden, durchsichtigen Blättern, und schmilzt dann erst wieder bei +16°. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Ein Gemische von gleichen Theilen Säure und Wasser hat ebenfalls 1,063 spec. Gewicht, ein Gemische von 77,2 Säure und 22,8 Wasser hat 1,097 spec. Gewicht.

Wasserfreie Essigsäure entsteht, wenn man zu geschmolzenem essigsauren Natron allmälig Phosphoroxylchlorid (S. 28) zufliefsen läfst und dann destillirt. Dünnes, stark lichtbrechendes Liquidum von sehr starkem, der gewöhnlichen Säure ähnlichem Geruch, 1,073 spec. Gew. und 137°,5 Siedepunkt. In Wasser löst sie sich nur allmälig zu wasserhaltiger Säure auf. Das spec. Gew. ihres Gases ist 3,52, ihr Aequivalent entspricht nur 2 Volumen.

Essigsaures Kali, $\dot{K}\bar{A}c$. Schwer krystallisirbare, weifse, sehr zerfliefsliche Salzmasse.

Essigsaures Natron, $\dot{N}a\bar{A}c+6aq$. Klare prismatische Krystalle, in trockner Luft verwitternd, leicht löslich.

Essigsaure Baryt-, Strontian- und *Kalkerde* sind krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche Salze.

Essigsaure Thonerde, $\ddot{A}l\bar{A}c^3$. Nicht krystallisirbare, gummiartige, sehr leicht lösliche, zusammenziehend schmekkende Masse.

Essigsaures Eisenoxydul, $\dot{F}e\bar{A}c$. Grüne, leicht lösliche Prismen. Das *Oxydsalz*, durch Sättigen von Essigsäure mit Eisenoxydhydrat, ist nicht krystallisirbar; seine Auflösung ist dunkel braungelb.

Essigsaures Zinkoxyd, $\dot{Z}n\bar{A}c + 3aq$. Durch Auflösen des Metalls in Essigsäure oder durch Fällung des essigsauren Bleioxyds mit Zink. Grofse perlmutterglänzende, luftbeständige Krystalle. Seine Auflösung wird durch Schwefelwasserstoffgas vollständig gefällt.

Essigsaures Bleioxyd, $\dot{P}b\bar{A}c + 3aq$. Bleizucker. Im Grofsen durch Auflösen von gemahlener Bleiglätte in destillirtem Essig. Farblose, glänzende, schwach verwitternde Prismen; von widerlich süfsem Geschmack, giftig. Leicht löslich, auch in Alkohol. Beim stärkeren Erhitzen schmilzt das wasserfreie Salz, unter Zersetzung von $\frac{1}{3}$ der Essigsäure in Kohlensäure und Aceton. Der erstarrte Rückstand ist $\dot{P}b^3\bar{A}c^2$, in Wasser leicht löslich, aus der syrupdicken Lösung in perlmutterglänzenden Blättern krystallisirend. — Ein noch basischeres Salz, $= \dot{P}b^3\bar{A}c$, entsteht durch Digestion der Bleizuckerlösung mit Bleioxyd, oder durch Vermischen derselben mit wenig Ammoniak. Sehr zarte, seidenglänzende Nadeln oder weifse Masse. Die Lösung dieser beiden basischen Salze reagirt alkalisch und wird durch Kohlensäure in neutrales Salz verwandelt. Das basischste Salz, $= \dot{P}b^6\bar{A}c$, entsteht durch Fällung der beiden letzteren mit kaustischem Ammoniak oder durch Digestion mit überschüssigem Bleioxyd. Weifses, fein krystallinisches, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver.

Essigsaures Kupferoxyd, $\dot{C}u\bar{A}c + aq$. Dunkelgrüne, undurchsichtige, rhomboëdrische Krystalle. In Wasser schwer löslich. Krystallisirt bei niedriger Temperatur mit 5 At. Wasser in durchsichtigen blauen Krystallen, die sich schon bei $+30^0$ in Krystall-Aggregate von grünem Salz verwandeln. Der *Grünspahn*, $= \dot{C}u\dot{H} + \dot{C}u\bar{A}c\dot{H}^5$, wird erhalten durch Einwirkung von Essig oder sauren Weinträbern auf Kupferbleche. Blaue oder blaugrüne, fein krystallinische Massen, in Wasser nur partiell löslich, unter Abscheidung eines noch basischeren Salzes.

Essigsaurer Kupferoxyd-Kalk, $\dot{C}u\bar{A}c + \dot{C}a\bar{A}c + 8aq.$, krystallisirt in schönen blauen Prismen und wird durch Auf-

lösen von 3 Th. Grünspahn und dem Hydrat von 1 Th. Kalk in verdünnter Essigsäure erhalten.

Essigsaures Quecksilberoxydul, $\dot{H}g\overline{A}c$. Feine, leichte, perlmutterglänzende Krystallblättchen; sehr schwer löslich. Zu erhalten direct oder durch wechselseitige Zersetzung von $\dot{K}\overline{A}c$ und $\dot{H}g\dddot{N}$. Das *Oxydsalz* ist ebenfalls krystallisirbar, aber viel leichter löslich.

Essigsaures Silberoxyd, $\dot{A}g\overline{A}c$. Glänzende, biegsame, dünne Nadeln, sehr schwer löslich, daher auch durch wechselseitige Zersetzung zu erhalten.

Essigsaures Ammoniumoxyd, $\dot{N}H^4\overline{A}c$, im festen Zustand nur durch Sättigen von concentrirter Essigsäure mit Ammoniakgas zu erhalten. Beim Abdampfen seiner Lösung verwandelt es sich in ein saures Salz. Letzteres wird als eine strahlig krystallinische, zerfliefsliche, destillirbare Masse erhalten durch Destillation des Kalisalzes mit Salmiak.

Essigsäure-Aether, $C^4H^5O\overline{A}c$, durch Destillation von 10 Th. krystallisirtem essigsauren Natron mit einem Gemische von 15 Th. Schwefelsäure und 6 Th. Weingeist von 80 Proc. Dünnflüssiges, sehr angenehm und erfrischend riechendes Liquidum, von 0,905 spec. Gew. bei 17°, siedet bei +78°, sehr brennbar. In 11 Th. Wasser löslich, verwandelt sich aber damit bald in Essigsäure und Alkohol. — Hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie Aldehyd.

Acetamid, $C^4H^5\dot{N}O^2$, entsteht durch längere Einwirkung von Ammoniak auf Essigsäureäther. Krystallinisch, in Wasser löslich, bei 78° schmelzbar, bei 221° siedend.

Essigschwefelsäure, $\dot{H}^2 + C^4H^2O^2\dddot{S}^2$, entsteht, wenn wasserfreie Schwefelsäure in reiner Essigsäure aufgelöst und das Gemische erhitzt wird. Nach dem Verdünnen mit Wasser sättigt man mit Baryt und erhält krystallisirten essigschwefelsauren Baryt. Die isolirte Säure bildet farblose Krystalle mit 3aq., schmilzt bei 63° und ist sehr leicht löslich. In Lösung wird sie beim Erhitzen zersetzt.

Chloressigsäure, $\dot{H} + C^4 Cl^3 O^3$ *). Reine Essigsäure, in ein grofses mit Chlorgas angefülltes Gefäfs geschüttet und dem Sonnenschein ausgesetzt, verwandelt sich in farblose Krystalle von Chloressigsäure. Sie schmilzt bei 40° und siedet bei 195° ohne Zersetzung; sie schmeckt scharf sauer, ist geruchlos und zerfliefst an der Luft. Mit den Basen bildet sie neutrale Salze. Das Silbersalz ist krystallisirbar, schwer löslich. Mit überschüssigem Kalihydrat erwärmt, zerfällt sie in Kohlensäure und Formylchlorid, $C^2 HCl^3$. Durch Natriumamalgam oder durch einen schwachen galvanischen Strom wird sie in gewöhnliche Essigsäure zurück verwandelt.

Verbindungen des Acetyls mit Chlor. Durch die Einwirkung von Chlor auf Aether und auf Aethylchlorür entstehen Verbindungen, in denen man Acetyl als Radical annehmen kann.

Aether entzündet sich im Sonnenlicht mit Chlorgas. Läfst man dieses aber auf abgekühlten Aether im Dunkeln und im Ueberschufs wirken, so bildet sich zuerst $C^4 H^4 ClO$, ein bei 180° siedendes Liquidum.

Leitet man im zerstreuten Licht ferner Chlorgas hinzu und erwärmt zuletzt, so entsteht $C^4 H^3 Cl^2 O$ **), ein farbloser, ölförmiger, mit Wasser nicht mischbarer Körper von 1,50 spec. Gewicht und dem Geruch nach Fenchel. Mit einer Lösung von Kali in Alkohol zerfällt er in Chlorkalium und essigsaures Kali.

Setzt man den vorigen Körper im Sonnenlicht der ferneren Einwirkung von Chlor aus, so erhält man als letztes Product $C^4 Cl^5 O$ ***) (Perchloräther), einen in farblosen Prismen krystallisirenden, bei 69° schmelzenden Körper, der bei 300° in Chlorkohlenstoff, $C^2 Cl^3$, und $C^2 Cl^2 O$ zerfällt, eine stechend riechende, rauchende Flüssigkeit von 118° Siedepunkt und 1,603 spec. Gew.

---

*) Kann auch als eine gepaarte Oxalsäure $= \dot{H} + (C^2 O^3 . C^2 Cl^3)$ betrachtet werden.

**) $= 2 C^4 H^3 Cl^3 + C^4 H^3 O^3$?

***) $C^2 O^3 + 5 C^2 Cl^3$?

Chloräthyl, im Tageslicht in Chlorgas getropft, entzündet sich darin. Im Dunkeln verwandelt es sich in einem Ueberschufs von Chlorgas allmälig in Kohlensesquichlorid, $C^4 Cl^6$. Läfst man aber Chlorgas mit vorwaltendem Chloräthylgas im Sonnenschein zusammentreten, so bildet sich ein farbloses, angenehm ätherisch riechendes Liquidum, $C^4 H^4 Cl^2$, welches bei 64° siedet.

Leitet man in diesen Körper, unter einer Bedeckung von Wasser und im Sonnenschein, noch ferner Chlorgas, so wird er in *Chloracetyl*, $C^4 H^3 Cl^3$, verwandelt, eine farblose, dünne, angenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von 1,372 spec. Gewicht und 75° Siedepunkt. Mit einer Lösung von Kali in Alkohol verwandelt es sich in Chlorkalium und essigsaures Kali (vergl. das damit polymere Chloracetyl S. 149).

Durch weitere Einwirkung von Chlor auf das Chloracetyl entstehen daraus nach und nach die Verbindungen, $C^4 H^2 Cl^4$, $C^4 H Cl^5$ und zuletzt krystallisirter Chlorkohlenstoff, $C^4 Cl^6$.

Essigsäureäther, $C^8 H^8 O^4$, stark abgekühlt mit Chlorgas gesättigt, wird zuerst in $C^8 H^6 Cl^2 O^4$ *) verwandelt. Farbloses, wie Essigsäure riechendes, mit Wasser nicht mischbares Liquidum von 1,30 spec. Gewicht. Giebt mit Kali Chlorkalium und essigsaures Kali.

Wird dagegen Essigäther lange Zeit mit überschüssigem Chlor im Sonnenlicht behandelt, so entsteht, $C^8 Cl^8 O^4$ **), ein farbloses, durchdringend riechendes Oel von 1,79 spec. Gewicht, das erst in hoher Temperatur unter Zersetzung siedet. Zersetzt sich mit Wasser in Salzsäure und Chloressigsäure.

9. Aceton,
$C^6 H^6 O^2$ ***).

Bildung. Wenn concentrirte Essigsäure in Dampfform durch ein schwach glühendes Rohr geleitet oder ein essig-

*) $C^4 H^3 Cl^3 + 2 C^4 H^3 O^3$?

**) $= 2 C^2 O^3 + 2 C^4 Cl^6$?

***) Aldehyd der Propionsäure?

saures Salz mit starker Basis bis zu dieser Temperatur erhitzt wird, so zerfällt die Säure in Kohlensäure und Aceton. Am einfachsten erhält man es durch Destillation eines Gemenges von 2 Th. krystallisirtem essigsaurem Bleioxyd und 1 Th. gebranntem Kalk, und nachherige Rectification über Chlorcalcium.

Eigenschaften. Farblose, durchdringend und eigenthümlich riechende, beifsend schmeckende Flüssigkeit, neutral, brennbar, von 0,814 spec. Gewicht und 56° Siedepunkt. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar.

Acetonin, $C^{18}H^{18}N^{2}$. Eine Auflösung von Ammoniak in Aceton hinterläfst beim freiwilligen Verdunsten einen farblosen, nicht krystallisirbaren Syrup, der aus salpetersaurem Silberoxyd, wie Aldehydammoniak, Silber reducirt und allmälig von selbst in Acetonin übergeht. Es entsteht sogleich, wenn man mit Ammoniak gesättigtes Aceton in einem verschlossenen Rohr bis 100° erhitzt. — Farbloses, alkalisch reagirendes Liquidum von urinösem Geruch und brennendem Geschmack. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, unlöslich in kaustischem Kali. Das zweifachoxalsaure Salz und das Chlorplatinsalz sind krystallisirbar.

Thiacetonin, $C^{18}H^{19}NS^{4}$, entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf mit Ammoniak gesättigtes Aceton. Gelbliche, stark glänzende Rhomboeder, alkalisch reagirend, in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Säuren.

Acetonsäure, $\dot{H}+C^{6}H^{7}O^{5}$, eine mit Aceton gepaarte Ameisensäure, entsteht, unter gleichzeitiger Bildung von Salmiak, beim Verdunsten eines Gemisches von Aceton, Blausäure und Salzsäure. Krystallisirt in Prismen, in Wasser leicht löslich, stark sauer, schmelzbar und krystallinisch erstarrend. Entwickelt beim Schmelzen mit Kalihydrat Aceton. Bildet mit Basen krystallisirende Salze.

Chlor und Aceton. Durch Eintragen von chlorsaurem Kali in ein Gemische von Aceton und mäfsig starker Salzsäure werden aus dem Aceton, je nach der Dauer der Wirkung, verschiedene Wasserstoffäquivalente ausgeschieden und durch Chloräquivalente ersetzt. Die entstehenden Producte scheiden sich in Gastalt ölförmiger, sehr heftig riechender,

ätzend wirkender Körper aus. Sie sind in kaltem Wasser viel löslicher, als in warmem, scheiden sich daher aus der Lösung beim Erwärmen bis 50° grofsentheils ölförmig aus. Dieselben Körper entstehen durch Destillation von Chinasäure, Citronensäure, Gallussäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kali.

Das letzte Product ist $C^6HCl^5O^2$, ein dünnes, heftig riechendes, brennend schmeckendes Liquidum von 1,7 spec. Gewicht und 190° Siedepunkt, in Wasser löslich, welches mit 8 At. Wasser eine krystallisirende, leicht schmelzbare Verbindung bildet.

Als hierher gehörend ist ein ganz ähnlicher Körper, $C^6Cl^6O^2$, zu betrachten, der unter Mitwirkung des Lichts durch Chlorgas auf Citronensäure entsteht.

10. Kakodyl, C^4H^6As. *)

Durch Destillation von essigsaurem Kali mit arseniger Säure entsteht, unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und Wasser, ein flüchtiges, an der Luft sich von selbst entzündendes Liquidum, C^4H^6AsO, welches als das Oxyd eines zusammengesetzten Radicals erkannt worden ist. Dieses Radical, C^4H^6As, ist für sich isolirbar und war das erste Beispiel eines für sich darstellbaren organischen Körpers, der sich in seinen Verbindungsverhältnissen vollkommen wie ein Grundstoff verhält. In Bezug auf seinen furchtbaren Geruch und die Giftigkeit der meisten seiner Verbindungen hat es seinen Namen erhalten.

Kakodyl, C^4H^6As. Man erhält es, indem man in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas Kakodylchlorür längere Zeit bei 110° mit Zinkspähnen erhitzt und das gebildete Zinkchlorür mit Wasser auszieht. Nach dem Trocknen über

*) Es kann betrachtet werden als $C^4H^3 + AsH^3$, nämlich als ein mit Arsenikwasserstoff gepaartes Acetyl; oder als $2C^2H^3.As$, die Arsenikverbindung des Methyls; oder als $As.C^4H^3.H^3$, nämlich eine Art Ammonium, in welchem der Stickstoff durch Arsenik und 1 Aeq. Wasserstoff durch Acetyl vertreten wäre.

Aetzkalk wird es in einer mit Kohlensäure gefüllten, luftdicht verschlossenen, gebogenen Röhre durch Destillation und mehrmalige Krystallisation bei — 6° gereinigt.

Es ist eine wasserhelle, ätherartige, ekelhaft riechende, bei — 5° in glänzenden Prismen krystallisirende Flüssigkeit von 170° Siedepunkt. Entzündet sich von selbst an der Luft und in Chlorgas, unter Verbreitung dicker, weifser Dämpfe. Sinkt in Wasser unter, darin unlöslich; löslich in Aether und Alkohol. Vereinigt sich direct mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor etc. zu den folgenden Verbindungen. Bei ungefähr 600° zerfällt es vollständig in Arsenik und in ölbildendes Gas und Grubengas.

Kakodyloxyd, $C^4 H^6 As O$. Entsteht durch Destillation eines trocknen Gemenges von gleichen Theilen essigsaurem Kali und arseniger Säure. Es geht, verunreinigt durch metallisches Arsenik, Essigsäure und Aceton, welche darauf schwimmen, in die Vorlage über. Durch Waschen mit luftfreiem Wasser, unter sorgfältiger Vermeidung des Luftzutritts, und nachherige Destillation über Aetzkalk in einem mit Wasserstoffgas angefüllten Gefäfs, wird es rein erhalten.

Das Kakodyloxyd entsteht ferner durch directe Oxydation des Kakodyls bei langsamem Luftzutritt, so wie durch Reduction der Kakodylsäure vermittelst phosphoriger Säure.

Es ist eine dem Kakodyl sehr ähnliche Flüssigkeit, von höchst widerwärtigem Geruch, die sich an der Luft von selbst entzündet und mit weifser Flamme und starkem Rauch verbrennt. Spec. Gew. 1,462; mit Wasser nicht mischbar. Siedet bei 150°. Erstarrt erst bei —23°. Höchst giftig.

Das Kakodyloxyd vereinigt sich mit Säuren und mit Salzen. Beim Vermischen einer Lösung desselben in Alkohol mit einer Quecksilberchloridlösung entsteht ein weifser, in heifsem Wasser löslicher und daraus krystallisirbarer Niederschlag, der eine Verbindung von Kakodyloxyd mit 2 Atomen Quecksilberchlorid ist. Sie ist geruchlos. Mit Chlorwasserstoffsäure giebt sie Quecksilberchlorid und Chlorkakodyl.

Kakodylsäure, $\dot{H} + C^4 H^6 As O^3$. Kakodyl oder Kakodyloxyd, unter Wasser der langsamen Einwirkung der Luft ausgesetzt, oxydiren sich zu Kakodylsäure. Rascher erhält man sie durch Oxydation von unter Wasser befindlichem Kakodyloxyd mit Quecksilberoxyd, welches dabei zu Metall reducirt wird. Sie krystallisirt in grofsen, farblosen Prismen, reagirt und schmeckt sauer, ist geruchlos, nicht giftig, schmelzbar, in Wasser und Alkohol löslich. Durch Zinnchlorür wird sie zu Kakodylchlorür, durch phosphorige Säure zu Kakodyloxyd reducirt.

Kakodylsulfuret, $C^4 H^6 As S$, entsteht unmittelbar aus Schwefel und Kakodyl, oder durch Destillation des Chlorkakodyls mit Schwefelkalium. Aetherartige, stark lichtbrechende, höchst widrig riechende Flüssigkeit, die an der Luft nicht raucht, in Wasser untersinkt, darin unlöslich ist. Verwandelt sich mit Chlorwasserstoffsäure in Schwefelwasserstoff und Chlorkakodyl.

Kakodylsulfid, $C^4 H^6 As S^3$, entsteht, wenn man Schwefel in Kakodyl oder Kakodylsulfuret auflöst. Wird durch Krystallisation aus Aether gereinigt. Krystallisirt in farblosen Prismen, riecht wie Asa foetida, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich, schmilzt bei $+43^0$ und zerlegt sich bei der Destillation in Schwefel und das Sulfuret.

Kakodylchlorür, $C^4 H^6 As Cl$, wird durch Digestion des Kakodyloxyds mit Chlorwasserstoffsäure, oder durch langsame Einwirkung von Chlor auf Kakodyl erhalten. Farbloses, ätherartiges, an der Luft nicht rauchendes Liquidum, von äufserst durchdringendem und reizendem Geruch. In Wasser unlöslich, darin untersinkend, leicht entzündlich. Es vereinigt sich mit Chlorüren von Metallen. — Aehnliche Verbindungen bilden Brom und Jod.

Kakodylchlorid, $C^4 H^6 As Cl^3$, entsteht durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Kakodylsäure. Farbloses, geruchloses Liquidum. Zugleich entsteht dabei in grofsen Krystallblättern eine Verbindung von Kakodylchlorid mit Kakodylsäure.

Kakodylcyanür, $C^4 H^6 As . C^2 N$, entsteht durch Destil-

lation von concentrirter Cyanwasserstoffsäure, oder einer Auflösung von Cyanquecksilber mit Kakodyloxyd. In letzterem Falle scheidet sich Quecksilber ab und es bildet sich zugleich Kakodylsäure. — Krystallisirt in diamantglänzenden Prismen von ungewöhnlicher Gröfse, höchst flüchtig und heftig riechend, in Wasser unlöslich, bei +33° schmelzbar, beim Erstarren krystallisirend. Ist die giftigste unter diesen Verbindungen.

II. METHYL-ALKOHOL.

$C^2H^4O^2$.

Bildung. Bei der trocknen Destillation der Cellulose, daher in dem bei der Destillation des Holzes gewonnenen Holzessig. In Verbindung mit Spirsäure ist sein Oxyd in dem ätherischen Oel der Gaultheria procumbens enthalten, woraus er durch Destillation mit Kalilauge erhalten werden kann (S. 32).

Darstellung. Aus Holzessig, nur im Grofsen ausführbar, indem man denselben, am besten nach vorhergehender Sättigung mit Kalkhydrat, destillirt, wobei das zuerst übergehende flüchtigere Destillat (Holzgeist) den Methylalkohol enthält, aber noch verunreinigt mit anderen flüchtigen Producten. Nach abermaliger Destillation über gebrannten Kalk wird er mit überschüssigem Chlorcalcium in Berührung gestellt und die Masse im Wasserbade destillirt, wobei jene flüchtigen Beimengungen abdestilliren und der Methylalkohol mit Chlorcalcium verbunden zurückbleibt. Durch Zumischung von Wasser und Destillation wird er davon abgeschieden und durch wiederholte Destillation über gebrannten Kalk gereinigt.

Oder man bereitet aus dem rohen Holzgeist den flüchtigen und krystallisirenden Oxalsäure-Methyläther, indem man den Holzgeist ganz allmälig mit einem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure vermischt und das braune Gemische über 2 Gewichtstheilen fein geriebenes zweifach-oxalsaures Kali destillirt. Zuerst geht eine brennbare Flüssigkeit über, die bei gelindem Verdunsten Oxaläther hin-

terläſst, dann geht die Hauptmenge von diesem über und erstarrt krystallinisch. Durch Pressen und Stehen über concentrirter Schwefelsäure oder längeres Schmelzen wird er rein erhalten. Durch Kochen mit Wasser oder Kalilauge wird daraus der Alkohol erhalten.

Eigenschaften. Dünnflüssiges, farbloses Liquidum, von eigenem, alkoholähnlichem Geruch und brennendem Geschmack, 0,798 spec. Gewicht, 65° Siedepunkt, brennbar, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Vereinigt sich mit wasserfreier Baryterde und mit Chlorcalcium zu krystallisirenden, durch Wasser leicht zersetzbaren Verbindungen.

Er ahmt in allen seinen Verhältnissen vollkommen den Weinalkohol nach. Durch Einwirkung von Säuren wird daraus 1 Atom Wasser ausgeschieden und dafür 1 Aequivalent Säure aufgenommen; woraus eine ähnliche groſse Reihe von Verbindungen hervorgeht, wie aus dem Weinalkohol, aus denen durch die Hydrate der Alkalien wieder Methylalkohol regenerirt wird.

1. Methyläther.

C^2H^3O.

Er bildet sich, jedoch nur schwierig, durch Destillation von Methylalkohol mit dem vierfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure.

Aetherartig riechendes, farbloses Gas, noch nicht bei —16° condensirbar, brennbar, mit Chlorgas heftig explodirend, von 1,617 spec. Gewicht, demnach sein Aequivalent 2 Volumen ausmacht. Wasser absorbirt davon sein 37faches Volumen. Er ist isomer mit Weinalkohol und mit Methyloxyd, von letzterem aber durch die Unfähigkeit, mit Säuren Verbindungen einzugehen, verschieden.

2. Verbindungen des Methyloxyds mit Säuren.

Schwefelsäure-Methyläther, $C^2H^3O\dddot{S}$, wird durch Destillation von Methylalkohol mit dem 8fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure erhalten. Farblose, ölige Flüssigkeit von knoblauchähnlichem Geruch, 1,324 spec. Gew.,

188° Siedepunkt. Zersetzt sich mit kaltem Wasser langsam, mit kochendem sogleich, in Methylalkohol und die saure Verbindung $\dot{H} + C^2 H^3 O \ddot{S}^2$, die auch beim blofsen Vermischen von Methylalkohol mit 2 Th. Schwefelsäure erhalten wird. Krystallisirt beim vorsichtigen Verdunsten in farblosen, sauren Prismen; bildet mit Basen krystallisirende Salze. Kalk-, Baryt- und Bleisalz sind leicht löslich.

Salpetersäure-Methyläther, $C^2 H^3 O \ddot{\ddot{N}}$, bildet sich beim Vermischen von 1 Th. Salpeter mit $\frac{1}{2}$ Th. Methylalkohol und 1 Th. Schwefelsäure, wobei sich die Masse so erhitzt, dafs der Aether von selbst überdestillirt. Wird dagegen Methylalkohol mit Salpetersäure destillirt, so wird ersterer zerstört unter Bildung von Ameisensäure. — Farbloses, schwach ätherartig riechendes Liquidum, von 1,182 spec. Gewicht und 66° Siedepunkt. Sein Gas, bis zu 150° erhitzt oder angezündet, explodirt. In Wasser unlöslich.

Oxalsäure Methyläther, $C^2 H^3 O \dddot{C}$. Durch Destillation von gleichen Theilen Methylalkohol, Schwefelsäure und Oxalsäure. (Vergl. S. 180.) Krystallisirt in farblosen, rhomboidalen Tafeln, von schwachem Geruch, 51° Schmelzpunkt, 161° Siedepunkt. In Wasser löslich, womit er sich beim Erhitzen sogleich in Oxalsäure und Methylalkohol zerlegt.

Oxaminsäure-Methyläther, $C^2 H^3 O . C^4 H^2 \ddot{N} O^5$, entsteht durch Erwärmen des vorigen in trocknem Ammoniakgas bis zum Schmelzen. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Würfeln, isomorph mit dem Oxaminsäure-Weinäther.

Cyanursäure-Methyläther, $C^{12} H^9 N^3 O^6$ ($= 3 C^2 H^3 O . C^6 N^3 O^3$?), entsteht durch Destillation von cyanursaurem mit methyloxyd-schwefelsaurem Kali. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen, bei 140° schmelzend, bei 295° siedend. Giebt keinen Methylalkohol mit Kalilauge (s. Methylamin).

Essigsäure-Methyläther, $C^2 H^3 O \overline{A}c$, ist in dem rohen Holzgeist enthalten; wird wie der Essigsäure-Weinäther bereitet. Farblos, dünnflüssig, angenehm ätherartig riechend, von 0,92 spec. Gewicht, 58° Siedepunkt, in 2 Th. Wassers löslich.

Benzoësäure-Methyläther, $C^2H^3O\bar{B}z$, wird durch Destillation von 2 Th. Benzoësäure mit 1 Methylalkohol und 2 Schwefelsäure erhalten. Oelförmig, angenehm riechend, von 1,10 spec. Gewicht und 198° Siedepunkt. In Wasser unlöslich.

Spirsäure-Methyläther, $C^2H^3O\dddot{S}p$, kommt fertig gebildet in der Gaultheria procumbens vor; macht den Hauptbestandtheil des durch Destillation der Blätter mit Wasser erhaltenen flüchtigen Oels aus. Wird hervorgebracht durch Destillation von Methylalkohol und Spirsäure mit Schwefelsäure. Oelförmiges, angenehm riechendes Liquidum von 1,18 spec. Gewicht und 222° Siedepunkt, in Wasser kaum löslich. Verbindet sich mit Basen, ohne Zersetzung, zu krystallinischen Salzen.

Die Methylätherarten der fetten Säuren sind den entsprechenden Weinätherarten ganz ähnlich.

3. Verbindungen des Methyls mit den Salzbildern.

Chlormethyl, C^2H^3Cl, wird bei gelindem Erwärmen eines Gemisches von 1 Th. Methylalkohol, 2 Th. Kochsalz und 3 Th. Schwefelsäure, oder beim Erhitzen von Kochsalz mit Schwefelsäure-Methyläther entwickelt. Aetherartig riechendes Gas von 1,731 spec. Gewicht, nicht bei —18° condensirbar, mit grüngesäumter Flamme brennbar. In Wasser wenig löslich.

Brommethyl, C^2H^3Br, und *Jodmethyl*, C^2H^3I, werden ganz so wie die entsprechenden Aethylverbindungen erhalten. Beide sind flüssig, das erstere siedet bei 13°, das letztere bei 46°.

Fluormethyl, C^2H^3F, durch Destillation von Fluornatrium mit Schwefelsäure-Methyläther. Aetherartig riechendes Gas, von 1,186 spec. Gew., mit blauer Flamme brennbar, in Wasser wenig löslich, greift Glas nicht an.

Cyanmethyl, $C^2H^3.C^2N$, entsteht durch Destillation von Cyankalium mit Schwefelsäure-Methyläther, so wie durch Destillation von essigsaurem Ammoniumoxyd mit

wasserfreier Phosphorsäure. Schweres, farbloses, stark riechendes Liquidum von 77° Siedepunkt, mit Wasser mischbar. Verwandelt sich, mit kaustischem Kali erhitzt, in Ammoniak und essigsaures Kali.

4. Verbindungen des Methyls mit Schwefel, Antimon, Zink etc.

Schwefelmethyl, C^2H^3S. Farbloses, dünnes, sehr stinkendes Liquidum von 0,845 spec. Gew. und 41° Siedepunkt. Auch giebt es ein Zwei- und ein Dreifach-Schwefelmethyl. Sie werden ganz so erhalten wie die entsprechenden Aethylverbindungen.

Methylsulfhydrat, $C^2H^4S^2$, wird wie das Mercaptan erhalten und verhält sich ganz wie dieses. Es siedet bei 20°.

Selen- und *Tellur-Methyl* sind noch nicht dargestellt.

Stibmethyl, C^6H^9Sb, wird ganz so wie das Stibäthyl erhalten. Farblose, schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, raucht an der Luft, entzündet sich und verbrennt mit weifser Flamme. Es zeigt ganz ähnliche Verbindungs-Verhältnisse wie das Stibäthyl.

Stibmethylium, $C^8H^{12}Sb (=4C^2H^3+Sb)$, ist ein dem Ammonium analoges Radical, welches man bis jetzt nur in Verbindungen kennt. Das *Jodstibmethylium*, $C^8H^{12}SbI$, entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl auf Stibmethyl, die sich zu einer krystallinischen Masse vereinigen. Es entsteht gewöhnlich in der Vorlage bei der Bereitung des Stibmethyls. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und bildet tafelförmige Krystalle. Wird seine Lösung mit Silberoxyd gekocht, so entsteht *Stibmethyliumoxyd-Hydrat*, $C^8H^{12}SbO.HO$, als eine krystallinische, in Wasser leicht lösliche, bei vorsichtigem Erhitzen flüchtige Masse. Es ist eine ätzende, alkalisch reagirende Base, die mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Kohlensäure krystallisirende Salze bildet und das Ammoniak austreibt. *Chlor-*, *Brom-* und *Cyan-Stibmethylium* erhält man durch wechselseitige Zersetzung der Quecksilberverbindungen dieser Salzbilder mit Jodstibmethylium. Das Chlorstibmethylium krystallisirt in Tafeln und ist in Wasser löslich. Mit Platinchlorid bildet es

einen gelben krystallinischen Niederschlag von $C^8H^{12}SbCl + PtCl^2$.

Stannmethyl, C^2H^3Sn, ist bis jetzt nur als Jodverbindung bekannt.

Zinkmethyl, C^2H^3Zn. Es entsteht durch Erhitzen von Jodmethyl mit Zink in einem verschlossenen Rohr bei 150°. Gleichzeitig entstehen freies Methyl und Jodzink. Nach stärkerem Abkühlen wird das Rohr geöffnet, wobei das Methylgas entweicht. Das Zinkmethyl wird dann in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas bei gelinder Wärme abdestillirt. *Farbloses, dünnes, sehr flüchtiges Liquidum*, welches sich an der Luft *sogleich entzündet* und mit grünlichblauer Flamme und Bildung von wolligem Zinkoxyd verbrennt. Es hat einen durchdringenden, widerwärtigen Geruch. Mit Wasser zersetzt es sich äufserst heftig in Zinkoxyd und Methylwasserstoff, C^2H^4.

Hydrargyromethyl, C^2H^3Hg, *ist nur als Jodverbindung bekannt, die ganz so entsteht und sich verhält* wie die Aethylverbindung.

5. Methylamine.

Methylamin, C^2H^5N, oder Ammoniak, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Methyl vertreten ist $= NH^2C^2H^3$. Es wird auf ganz ähnliche Weise gebildet und dargestellt wie das Aethylamin; auch ist es im Steinkohlentheeröl enthalten.

Es ist ein dem Ammoniak sehr ähnlich riechendes Gas von 1,075 spec. Gewicht, schon bei 0° flüssig werdend, brennbar. Wasser absorbirt mehr als sein 1000faches Volum davon und bildet damit eine kaustische, alkalische Lösung. Kalium, in dem Gas erhitzt, verwandelt sich in Cyankalium unter Abscheidung von Wasserstoffgas. Mit den Säuren bildet es neutrale, leicht lösliche Salze. Das Chlormethylammonium, $NH^3C^2H^3.Cl$, ist schmelzbar, flüchtig, zerfliefslich, in Alkohol löslich.

Mit Cyansäure bildet es den *Methylharnstoff* $= C^4H^6N^2O^2$, der auch durch Auflösen des Cyansäuremethyläthers in Ammoniak erhalten wird. Und löst man diesen Aether in Me-

thylamin oder Aethylamin auf, so bildet sich Dimethylharnstoff, $C^6H^8N^2O^2$, oder Methyläthylharnstoff, $C^8H^{10}N^2O^2$.

Trimethylamin, $C^6H^9N = N.3C^2H^3$, ist isomer mit Propylamin, $NH^2C^6H^7$, und mit Methyläthylamin, $NH.C^4H^5.C^2H^3$. Es ist in der Häringslake, im Thieröl und in Chenopodium vulvaria enthalten. Auch scheint es die Base zu sein, die beim Erhitzen von Morphin, Caffeïn etc. mit Kalihydrat entsteht. Es riecht häringsartig, ist in Wasser leicht löslich und bildet mit Salzsäure ein zerfliefsliches Salz.

Methylotriäthylammonium, $C^{14}H^{18}N = N.C^2H^3.3C^4H^5$, entsteht als krystallinisches Jodsalz beim Erhitzen von Triäthylamin mit Jodmethyl. Die durch Silberoxyd abgeschiedene Base ist krystallinisch, kaustisch.

Phänylmethylamin, $C^{14}H^9N = NH.C^2H^3.C^{12}H^5$, entsteht wie die entsprechende Aethylbase. Es ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes Oel.

Phänylmethylaethylamin, $C^{18}H^{13}N = N.C^2H^3.C^{12}H^5.C^4H^5$, entsteht durch längeres Erhitzen des vorigen mit Jodäthyl. Aehnlich dem vorhergehenden.

6. Methyl,
C^2H^3.

Ueber seine Bildung siehe Zinkmethyl. Es entsteht auch durch Einwirkung von Kalium auf Cyanäthyl, ferner bei der Zersetzung einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kali durch den galvanischen Strom. Brennbares, in Wasser unlösliches, nicht condensirbares Gas von 1,036 spec. Gewicht, sein Aequivalent wird also von 2 Vol. ausgemacht. Geht keine Verbindungen ein.

Methylwasserstoff, C^2H^4, entsteht durch Zersetzung des Zinkmethyls mit Wasser. Ist identisch mit Gruben- oder Sumpfgas. Es bildet sich bei der unter Wasser stattfindenden Fäulnifs ganzer Organismen; bei der trocknen Destillation organischer Stoffe; aus dem Elaylgas bei Glühhitze; beim Erhitzen von 2 Th. krystallisirtem essigsaurem Natron mit 2 Th. Kalihydrat und 3 Th. Kalk, was die zweckmäfsigste Bereitungsart ist.

Geruchloses, brennbares, in Wasser unlösliches Gas von 0,559 spec. Gewicht. Explodirt mit dem 3fachen Volum Chlor unter Abscheidung von Kohle.

7. Ameisensäure,

$$\dot{H}+C^2HO^3.$$

Vorkommen. In den Ameisen, den Brennnesseln, den Fichtennadeln.

Bildung. a) Aus Methylalkohol in Berührung mit Platinschwarz und Luft, wobei er in Wasser und Ameisensäure verwandelt wird.

b) Durch Erhitzen von Methylalkohol mit Kalikalkhydrat, unter Wasserstoff-Entwickelung.

c) Durch Destillation eines Gemisches von Methylalkohol mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure.

d) Aus den durch Einwirkung der Salzbilder auf Weinalkohol entstehenden Formyl-Verbindungen. (Siehe unten Formylchlorid, Chloral etc.)

e) Durch Zersetzung von Cyankalium mit Wasser unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniak, oder der Cyanwasserstoffsäure in Berührung mit wasserhaltigen Säuren.

f) Durch Erhitzen einer Lösung von Traubenzucker mit Bleisuperoxyd.

g) Durch Destillation von Stärke, Zucker, Weinsäure und vielen anderen organischen Körpern mit verdünnter Schwefelsäure und Mangansuperoxyd oder zweifach-chromsaurem Kali.

Darstellung. Durch Destillation von Ameisen mit Wasser und nachherige Entwässerung der verdünnten Säure wie bei der Essigsäure. Am zweckmäfsigsten durch Destillation eines Gemisches von 30 Th. Zucker, 10 Th. saurem chromsaurem Kali und 16 Th. Wasser, unter allmäligem Zusatz von 3 Th. Schwefelsäure*). Die überdestillirte, sehr verdünnte Säure wird mit einer Basis gesättigt und das

*) Oder von 10 Th. Stärke, 37 Braunsteinpulver, 30 Schwefelsäure und 30 Wasser, in einem geräumigen Gefäfs und anfänglich sehr gelindes Erwärmen wegen leichten Uebersteigens.

trockne Salz mit nicht ganz concentrirter Schwefelsäure destillirt. Zur Darstellung der höchst concentrirten Säure wird das zerriebene trockne Bleisalz in einem geeigneten Apparat durch trocknes Schwefelwasserstoffgas zersetzt.

Eigenschaften. Farblose, schwach rauchende, höchst stechend riechende Flüssigkeit, unter 0° krystallisirend, von 1,2353 spec. Gewicht, + 100° Siedepunkt; in Dampfform brennbar. Sehr ätzend, auf der Haut Blasen ziehend. Mit Wasser mischbar. Mit 2 Atomen basischem Wasser hat sie + 106° Siedepunkt, 1,1104 spec. Gew. und erstarrt noch nicht bei — 15°. Die wasserfreie Säure ist bis jetzt nicht darstellbar.

Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, theilt sich die Ameisensäure in Wasser und Kohlenoxydgas. Mit Platinschwarz erhitzt sie sich und verwandelt sich in Kohlensäure und Wasser. Mit Quecksilberoxyd oder Silberoxyd erwärmt, erleidet sie dieselbe Zersetzung unter Reduction des Metalls.

Die *ameisensauren Alkalien* sind krystallisirbare, an der Luft zerfliefsliche Salze. Das *Ammoniumoxydsalz*, $\dot{N}H^4 + C^2HO^3$, in Dampfform durch ein schwach glühendes Rohr geleitet, zerfällt in Cyanwasserstoffsäure und Wasser.

Ameisensaure Baryt-, Strontian-, Kalk- und Talkerde krystallisiren in sehr regelmäfsigen, luftbeständigen Prismen.

Ameisensaures Bleioxyd, $\dot{P}b\overline{F}o$, krystallisirt, ohne Krystallwasser, in sehr glänzenden, schwerlöslichen Prismen; in Alkohol unlöslich.

Ameisensaures Quecksilberoxyd, $\dot{H}g\overline{F}o$, weifse, krystallinische Masse. Seine Auflösung verwandelt sich bei der geringsten Erwärmung in eine aus glänzenden Krystallschuppen bestehende Masse von Oxydulsalz, unter Entwickelung von Kohlensäure und Ameisensäure. Beim weiteren Erwärmen zerlegt sich auch das Oxydulsalz in Metall, Kohlensäure und Ameisensäure.

Ameisensäure-Aethyläther, $C^4H^5\overline{O}Fo$. Durch Destillation von 7 Th. trocknem ameisensaurem Natron mit einem Gemische von 10 Th. Schwefelsäure und 6 Th. Alkohol von 90 Proc. — Wasserhelles, durchdringend gewürzhaft

riechendes Liquidum, siedet bei + 55°, schwimmt auf Wasser, ist in 10 Th. Wassers löslich. Ist isomer mit dem Essigsäure-Methyläther.

Ameisensäure-Methyläther, $C^2H^3O\overline{F}o$. Dünnes, auf Wasser schwimmendes Liquidum von 33°,4 Siedepunkt. Kann durch Erhitzen von ameisensaurem Natron mit Schwefelsäure-Methyläther erhalten werden. Ist isomer mit wasserhaltiger Essigsäure.

8. Verbindungen des Formyls mit den Salzbildern.

1. *Formylchlorid*, Chloroform, C^2HCl^3, entsteht durch längere Einwirkung von Chlorgas auf Chlormethyl unter dem Einflufs des directen Sonnenlichts; ferner bei der Einwirkung von Chlorkalk auf Weingeist, Holzgeist, Aceton und mehrere andere organische Stoffe. Am zweckmäfsigsten bereitet man es durch *Destillation von 3 Th. Alkohol, 100 Wasser und 50 Chlorkalk.* Durch Schütteln nach einander mit Wasser und mit Schwefelsäure und nachherige Destillation wird es gereinigt.

Farbloses, mit Wasser nicht mischbares, ätherisch süfslich riechendes und schmeckendes Liquidum von 1,48 spec. Gewicht und 61° Siedepunkt. Nicht entzündlich. Bildet mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol Chlorkalium und ameisensaures Kali, mit Chlorgas im Sonnenschein Kohlenchlorid, C^2Cl^4, und Salzsäure. Löst Jod mit purpurblauer Farbe auf. Sein Gas bewirkt beim Einathmen Gefühl- und Bewufstlosigkeit.

2. *Formylbromid*, C^2HBr^3, entsteht auf ähnliche Weise wie das vorige, dem es überhaupt sehr ähnlich ist. Spec. Gew. 2,10.

3. *Formyljodid*, C^2HI^3, entsteht, unter gleichzeitiger Bildung von Jodkalium, wenn man Wein- oder Methyl-Alkohol mit Jod sättigt und dann bis zur Entfärbung eine concentrirte Kalilauge zumischt. Das gebildete Formyljodid scheidet sich zum Theil sogleich ab, zum Theil bleibt es mit dem Jodkalium aufgelöst, aus welchem letzteren man durch vorsichtig eingeleitetes Chlorgas und neuen Zusatz von Kali

eine neue Menge von Formyljodid bilden kann, worauf das noch aufgelöste durch Wasser gefällt wird.

Krystallisirt aus seiner Lösung in Alkohol oder Aether in glänzenden, schwefelgelben Tafeln, riecht intensiv safranartig, ist in Wasser unlöslich, bei 115° schmelzbar und sublimirbar. Zu Alkali verhält es sich wie das Chlorid. Mit Quecksilberoxyd erwärmt, bildet es, unter heftiger Erhitzung, Jodquecksilber, Ameisensäure und Kohlensäure.

4. *Chloral*, $C^4HCl^3O^2 = C^2O^2.C^2HCl^3$ *), Formylchlorid gepaart mit dem Oxyd des Oxalsäureradicals. Es entsteht, neben anderen Producten, bei der Destillation von Stärke oder Zucker mit Salzsäure und Braunstein, am einfachsten durch sehr lange fortgesetzte Einwirkung von trocknem Chlorgas auf wasserfreien Weinalkohol, wobei 5 Aeq. Wasserstoff als Chlorwasserstoff weggeführt und 3 Aeq. Chlor in die Zusammensetzung aufgenommen werden.

Farblose, dünne Flüssigkeit von eigenthümlichem, stechendem Geruch, reizt die Augen zu Thränen, 1,502 spec. Gewicht, 94° Siedepunkt. Bildet mit wenigem Wasser ein krystallisirtes Hydrat, welches von mehr Wasser aufgelöst wird. Für sich verwandelt sich das Chloral nach einiger Zeit, auch in verschlossenen Gefäfsen, in eine weifse, amorphe, geruchlose, in Wasser unlösliche Substanz, die beim Erhitzen bis zu 180° wieder in liquides Chloral übergeht, das nachher dieselbe Veränderung erleidet. Mit kaustischem Kali erwärmt, bildet das Chloral Formylchlorid und ameisensaures Kali.

III. AMYL-ALKOHOL.

$C^{10}H^{12}O^2$.

Bildung. Als Nebenproduct bei der Weingährung, wahrscheinlich durch den Einflufs gewisser Fermente in den gewöhnlichen Gährungsmaterialien aus dem Traubenzucker, von dem 5 Atome in 4 Amylalkohol, 20 Kohlensäure

*) Wird auch als Trichloracetyloxydhydrat betrachtet, $= HO.C^4Cl^3O$, oder als $2COCl + C^2HCl$, eine Verbindung von Chlorkohlenoxyd mit Formylchlorür.

und 12 Wasser zerfallen könnten. Es ist daher in dem Kartoffel- und Kornbranntwein und dem durch Destillation der Weintrebern bereiteten Branntwein enthalten und ist die Ursache ihres Fuselgeschmacks und -Geruchs. Bei der Rectification desselben durch Destillation geht es zuletzt über und wird für sich gesammelt*).

Darstellung. Das so erhaltene rohe Fuselöl wird mit schwacher Kalilauge geschüttelt und dann für sich destillirt, indem man erst die Portion als rein für sich aufsammelt, die übergeht, wenn der Siedepunkt auf 132° gestiegen ist und constant bleibt.

Eigenschaften. Dünne Flüssigkeit von 0,818 spec. Gew. bei 15° und 132° Siedepunkt; hat einen widerwärtigen, beim Erwärmen zum Husten reizenden, erstickenden Fuselgeruch und brennenden Geschmack, ist brennbar, in Wasser wenig löslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Giftig.

I. Amyläther,
$C^{10}H^{11}O$.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Amylalkohol findet eine verwickelte Zersetzung statt und es entstehen, aufser dem Amyloxyd, secundäre Producte. Das Amyloxyd ist in concentrirter Schwefelsäure löslich und wird durch Wasser daraus abgeschieden. Es ist eine dünne, ätherisch riechende Flüssigkeit von 0,779 spec. Gew. und 180° Siedepunkt.

Durch Erhitzen des Amylalkohols mit überschüssiger Schwefelsäure oder wasserfreier Phosphorsäure zerfällt er in Wasser und verschiedene, mit Elayl polymere ölförmige Körper (Amylen, Amylol), von denen der flüchtigste bei 39° siedet und in Gasform 2,68 spec. Gew. hat ($C^{10}H^{10}$), ein anderer bei 160° und von 4,9 spec. Gew. in Gasform ($C^{20}H^{20}$).

---

*) In diesem rohen Fuselöl ist ganz neuerlich auch der *Butylalkohol*, $C^8H^{10}O^2$, und der *Propionalkohol*, $C^6H^8O^2$, entdeckt worden. Beide ahmen die anderen Alkohole vollkommen nach. Ersterer hat 112°, letzterer 96° Siedepunkt.

2. Verbindungen des Amyloxyds mit Säuren.

Amyloxyd-Schwefelsäure, $\dot{H}+C^{10}H^{11}O\dddot{S}^{2}$, entsteht, unter Erhitzung und Bräunung, beim Vermischen von Amylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure. Das Gemische wird dann wie bei der Darstellung der Aethyloxydschwefelsäure behandelt. Die Säure ist ein farbloser, saurer Syrup; zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Schwefelsäure und Amylalkohol. Ihre Salze mit Kalk, Baryt und Bleioxyd sind leicht löslich, neutral und zersetzen sich ebenfalls sehr leicht.

Salpetersäure- und *Salpetrigsäure-Amyläther* entstehen auf dieselbe Weise wie die Aethyl-Verbindungen. Der Salpetersäureäther ist ein farbloses Oel von 0,994 spec. Gew. und 148° Siedepunkt.

Oxalsäure-Amyläther, $C^{10}H^{11}O\ddot{C}$, entsteht durch Erhitzen von Amylalkohol mit Oxalsäure, ein angenehm riechendes, bei 262° siedendes Liquidum, welches mit Ammoniak den krystallinischen *Oxaminsäure-Amyläther* bildet.

Amyloxyd-Oxalsäure, $\dot{H}+C^{10}H^{11}O\ddot{C}^{2}$, bildet sich zugleich mit dem vorigen Aether und wird durch Sättigen des Gemisches mit Kalk als krystallisirendes Kalksalz erhalten.

Essigsäure-Amyläther, $C^{10}H^{11}O\overline{A}c$. Angenehm riechendes Liquidum von 0,857 spec. Gewicht und 133° Siedepunkt.

Ameisensäure-Amyläther, $C^{10}H^{11}O\overline{F}o$, dünnes Liquidum von angenehmem Geruch nach Früchten, von 0,874 spec. Gewicht und 116° Siedepunkt.

3. Verbindungen des Amyls mit Salzbildern.

Chloramyl, $C^{10}H^{11}Cl$, wird durch wiederholte Destillation von Amylalkohol mit concentrirter Salzsäure erhalten. Farblose, auf Wasser schwimmende, angenehm riechende Flüssigkeit von 102° Siedepunkt.

Brom- und *Jod-Amyl* werden wie die entsprechenden Aethyl-Verbindungen erhalten und sind Flüssigkeiten. Das

Jodamyl riecht angenehm, hat 1,511 spec. Gew. und siedet bei 146°.

Cyanamyl, $C^{10}H^{11}.C^2N$, wird durch trockne Destillation von Cyankalium mit amyloxyd-schwefelsaurem Kalk erhalten. Dünne Flüssigkeit von widrigem Geruch, 0,806 spec. Gew. und 146° Siedepunkt. Zerfällt beim Erhitzen mit einer Lösung von Kali in Alkohol in Ammoniak und Capronsäure.

4. Verbindungen des Amyls mit Schwefel, Selen und Metallen.

Schwefelamyl, $C^{10}H^{11}S$, entsteht wie das Schwefeläthyl. Auf Wasser schwimmende, zwiebelartig riechende Flüssigkeit. Das Zweifach-Schwefelamyl ist gelb und siedet bei 250°.

Amyl-Sulfhydrat, $C^{10}H^{12}S^2$, wird wie das Mercaptan hervorgebracht. Farblose, zwiebelartig riechende Flüssigkeit von 0,835 spec. Gewicht und 117° Siedepunkt. Bildet mit Quecksilberoxyd eine farblose krystallinische Verbindung $=C^{10}H^{11}HgS^2$.

Die Amyl-Verbindungen des *Selens*, *Tellurs*, *Antimons* und *Zinn's* sind noch nicht dargestellt.

Zinkamyl, $C^{10}H^{11}Zn$, wird wie das Zinkäthyl hervorgebracht. Farblose Flüssigkeit, die an der Luft raucht, ohne sich von selbst zu entzünden. Zersetzt sich mit Wasser in Zinkoxyd und Amylwasserstoff.

5. Amylamine.

Amylamin, $C^{10}H^{13}N=NH^2.C^{10}H^{11}$. Seine Bildung ist dieselbe wie die des Aethylamins. Es ist eine dünne, ätzend alkalische, mit Wasser mischbare, brennbare Flüssigkeit von 0,750 spec. Gew. und 95° Siedepunkt. An der Luft verwandelt es sich in krystallinisches kohlensaures Salz. Das Chloramylammonium, $C^{10}H^{14}NCl$, bildet fettig anzufühlende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystallschuppen. Das Platindoppelsalz bildet gelbe Krystallblätter.

Diamylamin, $C^{20}H^{23}N$, entsteht durch langes Erhitzen

von Amylamin mit Bromamyl als krystallinisches Bromsalz. Die durch Kali daraus abgeschiedene Base schwimmt auf Wasser und siedet bei 280°.

Amylanilin, $C^{22}H^{17}N$, farblose, ölförmige Flüssigkeit, die mit Säuren gut krystallisirende, schwer lösliche Salze bildet.

Amylaethylanilin, $C^{26}H^{21}N$, entsteht durch Einwirkung von Bromäthyl auf Amylanilin, oder von Bromamyl auf Aethylanilin. Dem vorigen sehr ähnlich, siedet bei 262°.

Methylaethylamylphenylammonium, $C^{28}H^{24}N$, entsteht als Jodsalz durch Einwirkung von Jodmethyl auf Amyläthylanilin. Das daraus durch Silberoxyd abgeschiedene Oxydhydrat, $C^{28}H^{24}NO+HO$, ist eine stark alkalische Flüssigkeit, die beim Erhitzen in Wasser, Elaylgas und Methylamylphenylamin zerfällt.

6. Amyl,
$C^{10}H^{11}$.

Es wird, unter gleichzeitiger Bildung von Zinkamyl, wie das Aethyl und Methyl erhalten. Farblose Flüssigkeit von ätherischem Geruch, 0,770 spec. Gew. und 155° Siedepunkt.

Amylwasserstoff, $C^{10}H^{12}$, bildet sich gleichzeitig mit dem Amyl oder bei der Zersetzung des Zinkamyls mit Wasser, er entsteht daher allein, wenn man Jodamyl mit Zink und Wasser in einem verschlossenen Rohr erhitzt. Angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 30° siedet.

7. Valeriansäure,
$\dot{H}+C^{10}H^{9}O^{3}$.

Vorkommen. In der Wurzel von Valeriana und Angelica officinalis *) und von Athamanta Oreoselinum **), in

*) In den Angelica-Arten ist aufserdem die *Angelicasäure*, $\dot{H}+C^{10}H^{7}O^{3}$, enthalten, eine in Prismen krystallisirende, bei 45° schmelzende, mit Wasser überdestillirbare Säure.

**) In dieser Wurzel ist sie als *Athamantin* enthalten, eine krystallinische Substanz, die durch Alkalien in Valeriansäure und einen äthalähnlichen Körper zerfällt.

den Beeren und der Rinde von Viburnum Opulus, im Thran von Delphinus globiceps.

Bildung. Aus Amylalkohol in Berührung mit Platinschwarz und Luft, oder durch Oxydation mit Chromsäure, oder beim Erhitzen desselben mit Kalihydrat. Ferner bei der Fäulnifs der Thierstoffe, namentlich des Caseïns, daher in altem Käse; durch Schmelzen von Caseïn mit Kalihydrat; bei der zerstörenden Oxydation der Elaïnsäure, der Proteïnstoffe etc.

Darstellung. Durch Destillation der zerkleinerten Valerianawurzel mit Wasser, wobei eine Auflösung der Säure in Wasser und ein darauf schwimmendes Oel, ein Gemenge von Valeriansäure und einem ätherischen Oel, übergehen. Das ganze Destillat wird mit Alkali gesättigt, das indifferente Oel abdestillirt*), und die zurückbleibende Salzlösung dann mit Weinsäure destillirt. Oder vortheilhafter aus gereinigtem Fuselöl, von dem man 1 Th. allmälig mit 5 Th. Schwefelsäure vermischt und dieses Gemische dann zu einem Gemenge von $5\frac{1}{2}$ Th. saurem chromsaurem Kali und 5 Th. Wasser ganz allmälig zufliefsen läfst. Die Masse geräth von selbst ins Sieden. Die übergehende Valeriansäure wird mit kohlensaurem Alkali gesättigt, wobei sich der zugleich gebildete Valerian-Amyläther**) abscheidet, der von Neuem wie oben behandelt wird. In Berührung mit Stücken von Chlorcalcium wird die Säure entwässert.

Eigenschaften. Farbloses Liquidum von stechend säuerlichem Geruch und scharfem Geschmack, 0,94 spec. Gew. und 175° Siedepunkt. Bleibt noch bei —30° flüssig. In 30 Th. Wasser löslich, mit Alkohol mischbar. Die nicht mit Chlorcalcium entwässerte Säure enthält 2 At. Wasser, siedet bei 132° und destillirt unzersetzt über. Die *wasserfreie* Säure wird auf dieselbe Weise hervorgebracht, wie die wasserfreie Essigsäure. Sie ist flüssig und siedet bei 215°.

*) Es ist ein Gemenge von einem $C^{10}H^{8}$-Oel, und einem anderen Oel, $C^{12}H^{10}O^{2}$, welches sich an der Luft in Valeriansäure verwandeln soll.

**) Auch scheint dieses Destillat den *Amylaldehyd*, $C^{10}H^{10}O^{2}$, zu enthalten.

Die *valeriansauren Alkalien* sind zerfliefsliche Salze.

Valeriansaurer Baryt, *Strontian* und *Kalk* sind krystallisirende Salze.

Valeriansaures Zinkoxyd, $\dot{Z}n\overline{V}l$, bildet glänzende Krystallblätter, in heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem. Unzersetzt destillirbar.

Valeriansaures Eisenoxyd, $\dddot{F}e\overline{V}l^3 + 2aq.$? Durch Fällung von Eisenchlorid mit dem Natronsalz. Dunkel ziegelrothes, amorphes Pulver, verliert bei längerem gelindem Erhitzen alle Säure.

Valeriansaures Silberoxyd, $\dot{A}g\overline{V}l$, weifser Niederschlag, aus heifsem Wasser krystallisirend.

Valeriansaures Chinin wird sehr gut krystallisirt erhalten, wenn man eine gesättigte Lösung von Chinin in Alkohol mit Valeriansäure sättigt, mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt und bei höchstens 50° verdunstet.

In Wasser sehr schwer löslich. Wird seine heifs gesättigte Lösung über 50° abgedampft, so scheidet sich das Salz wasserfrei und amorph in geschmolzenen Tropfen aus.

Valeriansäure-Aethyläther, $C^4H^5O\overline{V}l$. Durchdringend obstähnlich riechende Flüssigkeit, von 0,894 spec. Gewicht, 134° Siedepunkt, in Wasser unlöslich.

Valeriansäure-Methyläther, $C^2H^3O\overline{V}l$, ähnlich dem vorhergehenden. Siedet bei 116°.

Valeriansäure-Amyläther, $C^{10}H^{11}O\overline{V}l$, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf Amylalkohol. Oelförmige, auf Wasser schwimmende, angenehm obstartig riechende Flüssigkeit von 190° Siedepunkt.

Valeramid, $C^{10}H^{11}NO^2$, entsteht erst bei sehr langer Einwirkung von concentrirtem Ammoniak auf die Aetherarten. Dünne Krystallblätter, leicht schmelzbar, sublimirbar, in Wasser leicht löslich.

Chlorvaleriansäure, $\dot{H} + C^{10}H^7Cl^2O^3$, eine halbliquide, selbst bei —18° nicht erstarrende, geruchlose Substanz, die sich unzersetzt mit Basen verbindet, entsteht, unter hef-

tiger Erhitzung, durch Einwirkung von Chlorgas auf Valeriansäure. Die *Bichlorvaleriansäure*, $\dot{H}+C^{10}H^{5}Cl^{4}O^{3}$, der vorigen sehr ähnlich, entsteht auf dieselbe Weise, wenn dabei zugleich directes Sonnenlicht einwirkt.

Wird ein starker electrischer Strom durch eine Lösung von valeriansaurem Kali geleitet, so entwickelt sich am negativen Pol Wasserstoffgas, am positiven Kohlensäuregas und ein ölförmiger Körper, *Butyl*, $C^{8}H^{9}$, welches durch Salpetersäure in Buttersäure verwandelt wird.