

Aethylverbindung 159°, Specif. Gewicht der ersteren > 3. Luftbeständig, aber entzündbar. Beide Substanzen, zumal die Methylverbindung, sind sehr giftig. Durch Salzsäure entsteht **Methylquecksilberchlorid**,  $\text{Hg}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ ,  $[\text{Hg}(\text{CH}_3)_2 + \text{HCl} = \text{Hg}(\text{CH}_3)\text{Cl} + \text{CH}_4]$ , ein farbloses Salz, dem ein Hydroxyd,  $\text{Hg}(\text{CH}_3)\cdot\text{OH}$ , von stark alkalischer Reaction correspondirt.

**Aluminiummethyl**,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ , ist selbstentzündlich und zersetzt sich heftig mit Wasser. Siedepunkt 130°. Dampfdichte; B. 22, 551. Auch **Cadmium-** und **Magnesiummethyl** sind bekannt.

**Bleimethyl**,  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ , und **-äthyl**,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  (*Cahours*), entstehen nach Bildungsweise 3, wobei sich merkwürdiger Weise Blei abscheidet:  $2\text{PbCl}_2 + 2\text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = \text{Pb}(\text{CH}_3)_4 + \text{Pb} + 2\text{ZnCl}_2$ . Luftbeständig. Interessant, weil in ihnen das Blei vierwerthig auftritt. Das **Hydroxyd**,  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{OH}$ , bildet spitze Prismen, riecht wie Senf und ist ein starkes Alkali.

Desgleichen sind die **Zinnverbindungen** (*Ladenburg, Frankland*): **Zinntetramethyl**,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ , **Zinntetraäthyl**,  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , **Zinntriäthyl**,  $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ , **Zinndimethyl**,  $\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4$ , u. a. interessant, weil sie die Vierwerthigkeit des Zinns erweisen.

## V. Aldehyde und Ketone, $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ .

Die Aldehyde und Ketone sind Substanzen, welche aus den primären resp. secundären Alkoholen durch Oxydation unter Austritt von zwei Atomen Wasserstoff entstehen.

Die *Aldehyde* bilden sich aus den primären Alkoholen und können durch *weitere Oxydation* unter Aufnahme eines Sauerstoffatoms leicht in die entsprechenden *Säuren* mit *gleich vielen Kohlenstoffatomen* übergeführt werden. Sie besitzen demgemäss stark reducirende Eigenschaften.

Die *Ketone* entstehen durch Oxydation der secundären Alkohole und sind schwerer weiter zu oxydiren; sie haben keine reducirenden Eigenschaften. Die *Oxydation führt nicht zu Säuren mit gleich vielen Kohlenstoffatomen*, sondern unter Spaltung der Kohlenstoffkette zu Säuren mit weniger Kohlenstoffatomen im Molecül.

Die Anfangsglieder beider Classen sind neutrale Flüssigkeiten (nur Formaldehyd ist gasförmig) von eigenthümlichem Geruch, die leicht in Wasser löslich und leicht flüchtig sind. Bei steigender Kohlenstoffatomzahl werden sie bald wasserunlöslich, der Geruch nimmt ab bei zunehmendem Siedepunkte, die höchsten

Glieder sind fest, geruchlos, paraffinähnlich und nur noch im Vacuum unzersetzt destillirbar.

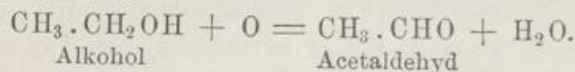
Die Aldehyde sind den Ketonen auch in anderen Bildungsweisen und in manchen ihrer Eigenschaften ganz analog.

#### A. Aldehyde.

Die homologe Reihe der Aldehyde,  $C_nH_{2n}O$ , correspondirt vollkommen mit derjenigen der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  (s. d.).

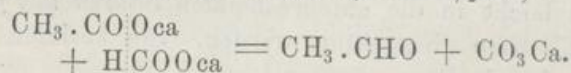
Der Siedepunkt liegt beträchtlich niedriger als jener der zugehörigen Alkohole und steigt bei den normalen Aldehyden anfangs um etwa  $27^\circ$  für je  $CH_2$ , später weniger.

**Bildungsweisen.** 1. Aus den primären Alkoholen,  $C_nH_{2n+1}.OH$ , durch gemässigte Oxydation mit Kaliumbichromat (oder Braunstein) und verdünnter Schwefelsäure; langsam oft schon durch den Sauerstoff der Luft, zumal bei Gegenwart von Thierkohle oder Platin:



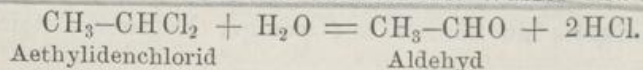
Auch aus vielen complicirten Substanzen (Eiweiss) entstehen durch Oxydation Aldehyde.

2. Aus den Säuren der Essigsäurereihe, indem man deren Kalk- oder Bariumsalze gemischt mit ameisensaurem Kalk oder Baryt der trockenen Destillation unterwirft (*Limpricht*). Die Ameisensäure wirkt hierbei reducirend und erzeugt kohlen-sauren Kalk nach folgendem Schema ( $ca = \frac{1}{2} Ca$ ):



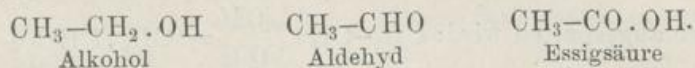
Andere Reductionsmittel sind meist unwirksam (s. S. 86, II, 1<sup>a</sup>).

3. Aus den die Atomgruppe  $-CHX_2$  enthaltenden Di-Halogen-substitutionsproducten der Kohlenwasserstoffe durch Ueberhitzen mit Wasser oder Kochen mit Wasser und Bleioxyd:



**Constitution.** Bei der Oxydation der primären Alkohole,  $R-CH_2.OH$ , zu den entsprechenden Säuren, deren Constitution sich zu  $R-CO.OH$  ergibt (s. d.), tritt der neue Sauerstoff nur an dasjenige Kohlenstoffatom, welches schon Sauerstoff in Form von Hydroxyl trägt; *das Kohlenstoffradical R bleibt unverändert.*

Folglich muss es auch in den *Zwischengliedern* der Oxydation, den Aldehyden, unverändert geblieben sein, so dass letztere die Constitution R-CHO besitzen; z. B.:



Die Aldehyde erhalten also die Atomgruppe -CHO, aufgelöst (nach Bildungsweise 3) gleich:  $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$ , und zwar entweder an Wasserstoff gebunden (H-CHO, Formaldehyd) oder an ein Alkoholradical (alle übrigen).

**Isomerien.** Die Isomerien der Aldehyde sind lediglich verursacht durch die Isomerien der Alkoholradicale R, welche in ihnen mit der Gruppe -CHO verbunden sind und also ein Atom Kohlenstoff weniger enthalten. Im Uebrigen sind die Aldehyde (von C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O an) isomer mit den Ketonen, mit den Oxyden der Olefine (z. B. Aldehyd mit Aethylenoxyd, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, siehe Aethylenglycol) und mit den Alkoholen der Allylreihe.

Der „o. N.“ (S. 27) der Aldehyde zeigt die Endsilbe „al“.

**Verhalten.** Die Aldehyde zeichnen sich durch ungemeine Beweglichkeit des Molecüls aus.

1. *Oxydation* (siehe oben). Die Aldehyde sind sehr leicht oxydirbar, langsam schon an der Luft, leicht durch Chromsäure, Salze edler Metalle etc. Sie *reduciren daher ammoniakalische Silber-* und oft Kupferlösung (charakteristische Reaction, besonders empfindlich bei Gegenwart von etwas Natronlauge).

2. Die Aldehyde sind leicht *reducirbar* durch nascirenden Wasserstoff zu den primären Alkoholen, aus denen sie durch Oxydation entstehen; z. B.:  $\text{CH}_3\text{.CHO} + \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{.CH}_2\text{OH.}$

Als Nebenproduct entstehen zuweilen Glycole, z. B. aus Aldehyd Butylenglycol, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub> (s. d.).

3. *Phosphorchlorid* erzeugt Aethylidenchlorid resp. analoge Bichlorsubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe.

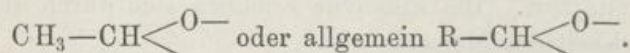
#### 4. *Additionsreactionen.*

Durch Behandlung von Aethylidenchlorid oder analogen Chloriden mit z. B. Wasser und Bleioxyd könnte man erwarten, dass an Stelle der zwei Chloratome zwei Hydroxyle treten würden unter Erzeugung der Verbindung:  $\text{CH}_3\text{-CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ , welche ein

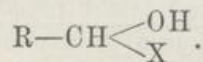
zweiwerthiger Alkohol (s. d.), „Aethylidenglycol“, sein würde. Ein solcher bildet sich indessen nicht, vielmehr statt seiner Aldehyd, indem aus dem offenbar in erster Linie entstehenden Glycol Wasser abgespalten wird:  $\text{CH}_3\text{-CH} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O} \end{matrix} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ .

Man kann daraus den Schluss ziehen, dass zwei Hydroxylgruppen an ein und demselben Kohlenstoffatome für gewöhnlich neben einander nicht existiren können, so dass statt ihrer unter Wasserabspaltung ein Sauerstoffatom mit zwei Affinitäten gebunden wird. Nur in einzelnen Fällen sind Verbindungen mit zwei solchen Hydroxylen existenzfähig (s. u.) und entstehen aus dem betreffenden Aldehyd durch Anlagerung von Wasser.

Verwendet man statt des Wassers Natriumbisulfit, Ammoniak, Cyanwasserstoff u. a. S., so beobachtet man deren directe Addition zu den Aldehyden. Dieselbe ist in allen Fällen derart zu erklären, dass das doppelt gebundene Sauerstoffatom mit einer Affinität sich vom Kohlenstoff ablöst („sich aufrichtet“), so dass sowohl für jenes wie für diesen je eine Affinität disponibel wird, dem Schema entsprechend:



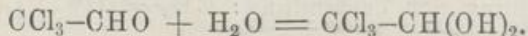
An den Sauerstoff tritt dann ein Wasserstoffatom der sich addirenden Substanzen unter Bildung von Hydroxyl, an den Kohlenstoff der mit jenem Wasserstoffatom ursprünglich verbundene Rest X derselben (z. B.  $\text{NH}_2$ ). Die Additionsproducte erhalten demnach folgende Formel:



Die so entstehenden Substanzen sind als Derivate (Aether, Ester, Amine) des hypothetischen Aethylidenglycols,  $\text{CH}_3\text{-CH(OH)}_2$ , resp. der homologen Verbindungen aufzufassen.

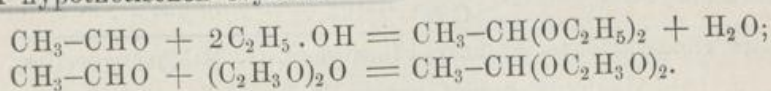
Man kennt besonders folgende Additionsreactionen:

a) Vereinigung mit Wasser, welche zu einem zweiwerthigen Alkohol führen würde, tritt aus den angeführten Gründen in der Regel nicht ein. Enthält indess das Alkoholradical des Aldehyds mehrere negative Atome (z. B. Chlor), so sind die Hydrate existenzfähig, z. B. Chloralhydrat (s. u.):



Aber auch in diesen Fällen ist die Tendenz zur Abspaltung von Wasser zu gross, als dass solche Hydrate sich wie zweiwerthige Alkohole verhalten könnten, sie reagiren vielmehr meist ganz wie die Aldehyde selbst. Vergl. Brenztraubensäure und Mesoxalsäure.

b) In analoger Weise tritt mit Alkohol, Essigsäure etc. nur selten Vereinigung ein, unter Bildung eines leicht rückwärts spaltbaren *Alkoholats* oder *Acetats*, z. B.  $\text{CCl}_3\text{-CH(OH)(OC}_2\text{H}_5\text{)}$ , Chloralalkoholat, oder  $\text{CCl}_3\text{-CH(OH)(OC}_2\text{H}_3\text{O)}$ , Chloralacetat. Durch Erhitzen mit 2 Mol. Alkohol oder mit Essigsäureanhydrid bilden sich hingegen beständige Aether resp. Ester der hypothetischen Glycole:



Die durch Alkohole entstehenden Verbindungen werden *Acetate* (s. S. 145) genannt. Sie bilden sich auch bei partieller Oxydation primärer Alkohole, und werden durch Schwefelsäure wieder in die Componenten zerlegt.

Nach ähnlicher Reaction entsteht aus Formaldehyd, Methylalkohol und Salzsäure Chloräthyläther,  $\text{CH}_2\text{Cl(OCH}_3\text{)}$ .

Thioalkohole (S. 103) liefern mit Aldehyden unter dem Einfluss von Salzsäuregas geschwefelte Acetale, *Mercaptale* genannt.

c) Die Aldehyde vereinigen sich mit Natriumbisulfit,  $\text{NaHSO}_3$ , Ammoniumbisulfit etc., zu krystallisirten, leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslichen Verbindungen, z. B.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{NaHSO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Dieselben, als Salze von *Sulfosäuren* des Aethyliden-(etc.)glycols aufzufassen, z. B. als  $\text{CH}_3\text{-CH(OH)(SO}_3\text{Na)}$ , sind fast stets sehr leicht wieder spaltbar unter Rückbildung des Aldehyds; sie werden schon beim Erwärmen mit Sodalösung oder mit Säuren zerlegt. Sie sind daher von Wichtigkeit für die Abscheidung der Aldehyde aus Gemengen.

d) Die Aldehyde vereinigen sich mit Ammoniak zu den *Aldehydammoniaken*, z. B.  $\text{CH}_3\text{-CH(OH)(NH}_2\text{)}$ . Es sind dies krystallisirende, meist leicht in Wasser, schwierig in Alkohol, nicht in Aether lösliche Verbindungen, welche beim Erwärmen mit verdünnten Säuren den entsprechenden Aldehyd regeneriren.

Sie werden gleichfalls mit Vortheil zur Reindarstellung der Aldehyde verwendet (s. S. 145).

Auch analoge Aldehyd-amine existiren (B. 28, R. 881).

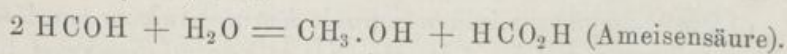
Theoretisch leiten sich von den Aldehyden und Ammoniak (bezw. primären Aminen) auch unter Wasserabspaltung Imidverbindungen,  $R-CH=NH$  (bezw.  $R-CH=NR'$ ) und Nitrilverbindungen,  $(R-CH=N)_3N_2$  ab. Indess sind solche nur in wenigen Fällen bekannt, z. B. *Chloralimid*,  $CCl_3-CH=NH$ ; *Hydracetamid*,  $(CH_3-CH)_3N_2$ . Statt ihrer entstehen, besonders bei Formaldehyd, häufig Polymere, so aus Formaldehyd mit Ammoniak *Hexamethylenetetramin*,  $(CH_2)_6N_4$ , mit Methylamin „*Trimethyltrimethylenamin*“,  $(CH_2)_9(N \cdot CH_3)_3$ . Mit aromatischen primären Aminen erhält man oft Körper des Typus  $R-CH(NHR')_2$ .

Diese Verbindungen sind meist leicht durch Säuren rückwärts spaltbar.

e) Die Aldehyde vereinigen sich mit Blausäure, indem *Nitrile* höherer Säuren entstehen; z. B. giebt Acetaldehyd die Verbindung  $CH_3-CH \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{C N} \end{matrix}$ , *Aethylidencyanhydrin*, eine leicht wieder rückwärts zersetzbare Flüssigkeit (s. Milchsäurereihe).

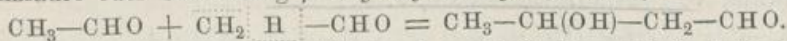
5. Die Aldehyde haben grosse Neigung, sich zu *polymerisiren* (s. S. 13 und 56). Beim Formaldehyd,  $CH_2O$ , tritt diese Polymerisation bei gewöhnlicher Temperatur leicht von selbst ein. Der Acetaldehyd wird schon durch geringfügige Mengen von Salzsäure, Schwefelsäure, Chlorzink, schwefliger Säure etc. polymerisirt, bei gewöhnlicher Temperatur zu *Paraldehyd*,  $C_6H_{12}O_3 = (C_2H_4O)_3$  (S. 145), unter  $0^\circ$  zu *Metaldehyd*,  $(C_2H_4O)_x$ . Propylaldehyd verhält sich ganz ähnlich.

6. Gegen *Alkalien* verhalten sich die Aldehyde verschieden. Die einfacheren Aldehyde der Fettreihe werden durch Alkali schnell zerstört, z. B. wird Acetaldehyd beim Erwärmen mit Natronlauge in ein rothbraunes, wasserunlösliches, alkohollösliches *Harz*, das *Aldehydharz*, verwandelt, unter Auftreten eines eigenthümlichen Geruches (charakteristische Reaction). Andere Aldehyde werden durch Alkalien in ein *Gemisch* gleicher Molecüle *Alkohol* und *Säure* übergeführt, indem die eine Hälfte sich auf Kosten der anderen oxydirt, z. B.:



7. Die Aldehyde haben grosse Neigung, sich zu *condensiren*, d. i. zwei Molecüle vermögen zusammenzutreten unter Herstellung einer neuen Kohlenstoffbindung zu einem Körper mit doppelt so grosser Kohlenstoffatomzahl, wobei ein Wasserstoffatom des einen Molecüls sich mit dem Sauerstoff des anderen zu OH vereinigt.

So entsteht aus Aldehyd bei längerem Stehen mit verdünnter Salzsäure oder Sodalösung  $\beta$ -Oxybutyraldehyd (s. Aldol):



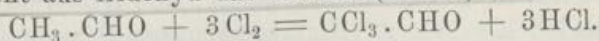
Man nennt dies eine „Aldolcondensation“. Das Aldol geht leicht unter Wasserabspaltung in Crotonaldehyd,  $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$ , über. Letzterer entsteht direct beim Erwärmen von Aldehyd mit etwas Chlorzink. Es ist dies eine „Aldehydcondensation“. Auch Schwefelsäure, Natriumacetat in wässriger Lösung und verdünnte Alkalien wirken condensirend.

Die „Aldolcondensation“ erklärt sich leicht durch Annahme einer Hydratbildung des Aldehyds und nachheriger Abspaltung eines der beiden gebildeten Hydroxyle mit einem Wasserstoffatom eines zweiten Aldehydmolecüls. — Condensation mit Ketonen: siehe diese.

7<sup>a</sup>. Aehnlich treten die Aldehyde mit essigsäurem Natron (und Essigsäureanhydrid) zu wasserstoffärmeren Säuren zusammen. Siehe z. B. Zimmtsäure.

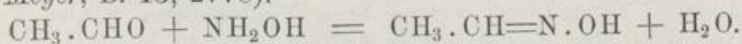
8. Durch Chlor und Brom werden die Aldehyde substituirt.

So entsteht aus Aldehyd das Chloral (S. 146):



9. Durch Schwefelwasserstoff gehen die Aldehyde zunächst in geschwefelte Additionsproducte,  $\text{R-CH(OH)(SH)}$ , Oxymercaptane, und dann unter Wasserabspaltung bzw. durch weiteren Schwefelwasserstoff in (unangenehm gewürzig riechende) complicirtere mercaptanartige Verbindungen über [B. 23, 60, 1869]. Aus diesen, wie aus den Ausgangsmaterialien direct, entstehen durch Condensationsmittel (s. o.) die sog. Trithioaldehyde [B. 24, 1419, 3591]. Der monomoleculare Thioaldehyd (Aethanthial),  $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$ , ein auf complicirterem Wege dargestelltes stark riechendes Oel, S.-P.  $40^\circ$ , polymerisirt sich schnell.

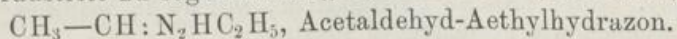
10. Mit Hydroxylamin liefern die Aldehyde unter Wasserabspaltung die sog. Aldoxime, z. B. Aldoxim,  $\text{CH}_3\text{.CH=N.OH}$  (V. Meyer, B. 15, 2778):



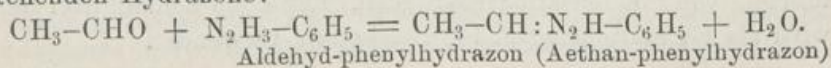
Die Aldoxime sind meist unzersetzt destillirende Flüssigkeiten, welche beim Kochen mit Säuren in ihre Componenten gespalten werden. Weiteres s. S. 147.

Ueber Bedingungen zur Oximbildung: B. 23, 2769.

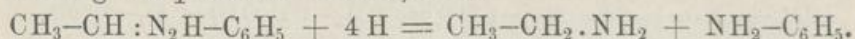
11. Mit Hydrazinen vereinigen sich die Aldehyde unter Wasseraustritt zu sogenannten „Hydrazonen“ (E. Fischer), z. B.:



Besonders leicht zugänglich sind die mittelst des Phenylhydrazins,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-NH}_2$ , gleich  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N}_2\text{H}_3$  (s. d.), entstehenden Hydrazone:



Durch *Reduction* werden die Hydrazone gespalten unter Bildung von *primären Aminen*, z. B.:



Weiteres siehe bei „Phenylhydrazin“ und bei „Benzalazin“.

**Reactionen auf Aldehyde.** 1. Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung (s. S. 139 und B. 15, 1629). 2. Verhalten gegen Alkalibisulfite (s. S. 141). 3. Verhalten gegen Hydroxylamin und gegen Phenylhydrazin (s. v. S.; vgl. a. B. 27, 1918).

4. Aldehyde färben eine durch wenig schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung intensiv violettroth (auch Chloral, aber nicht Chloralhydrat): *Schiff*, *Caro* (B. 13, 2343; Bull. soc. ch. 1894, XI, 692).

1. **Formaldehyd** (Methanal), H.CHO. Kann auch als Oxyd des zweiwerthigen Radicals Methylene ( $\text{CH}_2=$ ) betrachtet werden. Wird, in Methylalkohol gelöst, aus letzterem erhalten durch Ueberleiten seiner mit Luft gemengten Dämpfe über eine glühende Platinspirale (*Hofmann* 1869) oder Kupferspirale (B. 19, 2133). Andere Oxydationsmittel führen sogleich zur Ameisensäure. — Gas; verdichtet sich bei starker Kälte zu einer wasserhellen, leicht beweglichen Flüssigkeit, welche schon bei  $-21^\circ$  siedet. Findet zu Synthesen, wie auch als Antisepticum Anwendung. Eine circa 40-procentige Lösung ist Handelsproduct. Besitzt in Lösung anscheinend die Hydratformel  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ .

Polymerisirt sich sehr leicht; je nach den Bedingungen bilden sich:

1) **Paraformaldehyd**, wahrscheinlich  $= (\text{CH}_2\text{O})_n$ , eine weisse, wasserlösliche Masse, oder 2) **Trioxymethylen**, wohl  $(\text{CH}_2\text{O})_3$ , eine krystallisirte Verbindung, welche beim Verflüchtigen wieder Formaldehyd giebt, oder 3) *Formose* (s. d.), ein Gemenge mehrerer zuckerartiger Verbindungen.

Wegen dieser leichten Polymerisirbarkeit dürfte Formaldehyd eine wichtige Rolle bei der Pflanzenassimilation spielen.

Durch Vereinigung mit Chlorwasserstoff entstehen

**Chlormethylalkohol** (Chlormethanol),  $\text{CH}_2\text{Cl}(\text{OH})$ , und

**Oxychlormethyläther**,  $\text{CH}_2\text{Cl-O-CH}_2\text{.OH}$  (Chlormethanoxy-methanol), beides farblose Flüssigkeiten, welche in manchen Beziehungen ähnlich wie Formaldehyd reagiren.

**Methylal**,  $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$  („o. N.“: Methandioxydimethan), S.-P.  $42^\circ$  (s. S. 141), dient häufig statt Formaldehyd zur Ausführung von Condensationsreactionen. Es ist ein Schlafmittel und wird als Extractionsmittel für Riechstoffe verwendet.



Trimethyl-tri-methylenamin (s. o.): farbl. Flüssigkeit, S.-P. 166°.

Hexamethylenetetramin (s. o. u. A. 288, 218): weisse Rhomboëder.

2. Acetaldehyd (Aethanal), *Aldehyd*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ , früher auch „Acetylwasserstoff“,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{H}$ , genannt.

(Fourcroy und Vauquelin 1800; Zusammensetzung festgestellt von Liebig 1835. Name = „Alkohol dehydrogenatus“.)

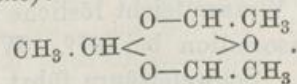
*Darstellung:* In die ätherische Lösung des aus Alkohol durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhaltenen, über Chlorcalcium getrockneten Rohaldehyds wird Ammoniakgas eingeleitet, das ausfallende Aldehydammoniak durch Waschen mit Aether gereinigt und nachher durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Aldehyd wird bei der Spiritusfabrikation als Nebenproduct (im „Vorlauf“) gewonnen; er ist auch im käuflichen Aether enthalten.

Entstehung statt Vinylalkohol,  $\text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{OH}$ , aus Acetylen, s. S. 62.

*Eigenschaften.* Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt  $+21^\circ$  und dem Specif. Gewicht etwa 0,8. Riecht eigenthümlich gewürzhaft und erstickend; das Einathmen des Dampfes verursacht eine Art Brustkrampf. In Wasser, Alkohol und Aether ist er leicht löslich. Brennt mit leuchtender Flamme. Löst Schwefel, Phosphor, Jod. Chlor führt in Acetylchlorid über.

Paraldehyd,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ , bildet eine in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit; Sm.-P.  $+10^\circ$ ; S.-P.  $124^\circ$ , also über  $100^\circ$  höher als Aldehyd. Wird als Schlafmittel verwendet. Metaldehyd,  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$ , bildet weisse, in Wasser unlösliche Prismen, welche wenig über  $100^\circ$ , unter theilweisem Zerfall in gewöhnlichen Aldehyd, sublimiren (s. B. 14, 2271; 26, R. 775).

Der Metaldehyd wird bei längerem Erhitzen auf  $115^\circ$  in zugeschmolzenen Röhren, und, wie auch der Paraldehyd, durch Destillation mit etwas verdünnter Schwefelsäure wieder in gewöhnlichen Aldehyd zurückverwandelt. Gegen Phosphorpentachlorid verhält sich Paraldehyd wie letzterer, nicht aber gegen Ammoniak, Natriumbisulfit, Silbernitrat und Hydroxylamin. Die *Constitution* des Paraldehyds stellt man sich folgendermaassen vor (*Kekulé* und *Zincke*):



Eine Verknüpfung der 3 Mol. Aldehyd durch Kohlenstoffbindung ist wegen der leichten Rückbildung des ersteren nicht anzunehmen. Metaldehyd und Paraldehyd scheinen stereoisomer zu sein.

Bezüglich dieser und anderer polymeren Verbindungen gilt die allgemein bestätigte Regel, dass von Körpern ähnlicher Constitution der einfacher zusammengesetzte auch der leichter schmelzende, leichter verdampfende und leichter lösliche ist.

**Acetal**,  $C_2H_4(OC_2H_5)_2$ , S.-P. 104°, dient statt Aldehyd zu Condensationsreactionen (s. S. 142).

**Gechlorte Acetale**, aus Alkohol und Chlor, bilden höher siedende Oele.

**Aldehydammoniak** (Aethanolamin),  $CH_3-CH(OH)(NH_2)$ , s. S. 141 und 145. Weisse Krystalle.

3. **Propylaldehyd**,  $C_2H_5 \cdot CHO$ , ist im Holztheer enthalten.

4. **Valeraldehyd**,  $C_4H_9 \cdot CHO$ . S.-P. 92°. In Wasser wenig löslich.

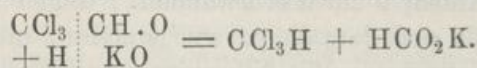
5. **Normal-Heptylaldehyd**, **Oenanthol**,  $C_7H_{14}O$ , entsteht aus Ricinusöl durch Destillation im luftverdünnten Raume.

6. Die normalen Aldehyde  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$  und  $C_{18}$  sind bekannt.

**Mono- und Dichloraldehyd**,  $CH_2Cl \cdot CHO$  und  $CHCl_2 \cdot CHO$ , sind bei 85° resp. 89° siedende Flüssigkeiten.

**Chloral** (2-Trichloräthanal),  $CCl_3-CHO$  (*Liebig*). Leitet man Chlor zunächst unter Kühlen, dann Erwärmen, in Alkohol ein, so entsteht (neben Chloräthyl) schliesslich ein Gemenge von Chloralhydrat, Chloralalkoholat und Trichloracetal (s. u.). Dies sind die Einwirkungsproducte von Wasser resp. Alkohol auf Chloral (s. S. 141, b; vgl. a. A. 279, 289). Sie werden beim Destilliren mit Schwefelsäure in Chloral verwandelt.

Chloral bildet eine ölige, scharf und charakteristisch riechende Flüssigkeit, vom S.-P. 98°. Verbindet sich mit Natriumbisulfit, Ammoniak, Blausäure, Essigsäureanhydrid; reducirt ammoniakalische Silberlösung. Wird leicht oxydirt zu Trichloressigsäure, und durch Alkali in Chloroform und Ameisensaures Kali gespalten:



**Metachloral** ist ein festes Polymeres des Chlorals.

**Chloralhydrat** entsteht durch Vereinigung von Chloral mit Wasser, bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle, Sm.-P. 57°, und siedet unter Dissociation bei 97°. Wirkt als Schlafmittel und als Antisepticum. Schwefelsäure führt es in Chloral über.

**Chloralalkoholat**,  $CCl_3-CH(OH)(OC_2H_5)$ . Farblose Krystalle (s. o.).

**Trichloracetal**,  $CCl_3-CH(OC_2H_5)_2$ . Weisse Krystalle (s. o.).

*Wasserstoffärmere Aldehyde.*

**Acrolein** (Propenal), *Acrylsäurealdehyd*, *Allylaldehyd*,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ , entsteht bei der Oxydation von Allylalkohol, bei der Destillation von Fetten, und durch Erhitzen von Glycerin mit saurem Kaliumsulfat. *Darstellung*: B. 20, 3388. Bei  $52^\circ$  siedende Flüssigkeit von unerträglich stechendem Geruch.

Es verbindet sich als Aldehyd mit Ammoniak (s. u.), als Olefinderivat mit Brom zu **Acroleinbibromid**,  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CHO}$ , mit Bromwasserstoff zu **Brompropionaldehyd**,  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ .

**Acroleinammoniak** liefert beim Destilliren **Picolin** (s. d.).

**Crotonaldehyd**,  $\text{C}_3\text{H}_5-\text{CHO}$ . Entsteht durch Einwirkung von Chlorzink oder besser Natriumacetat (B. 25, R. 732) auf Aldehyd (s. S. 142), sowie durch Destillation von Aldol. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom S.-P.  $104^\circ$ .

**Citral**, **Geranial**,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}.\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CHO}$ ,  $=\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , ein mittelst Bisulfit aus Citronenöl, oder aus Geraniol durch Oxydation darstellbares wohlriechendes Oel vom S.-P.  $226^\circ$ , geht durch Kaliumbisulfat in Cymol (s. d.) über.

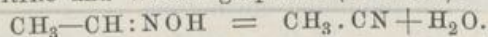
**Citronellal**,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , bildet neben Citral den Hauptbestandtheil des Citronenöls.

*Aldoxime.*

**Aldoxim** (Aethanoxim),  $\text{CH}_3-\text{CH}:\text{N}-\text{OH}$ . Aus Aldehyd und salzsaurem Hydroxylamin in wässriger Lösung unter Zusatz von Soda darstellbar. Sm.-P.  $47^\circ$ . Siedet unzersetzt bei  $115^\circ$ .

Die *Constitution der Aldoxime* folgt aus den Reactionen (s. a. S. 143):

1. Durch Reduction geben sie primäre Amine (B. 20, 728).
2. Das Hydroxyl der „Oxim“-Gruppe  $=\text{N}.\text{OH}$  befähigt sie zur Bildung von Alkylderivaten (Aethern) und Säurederivaten (Estern). Die alkylierten Verbindungen werden durch Salzsäure in Aldehyd und Alkylhydroxylamin,  $\text{NH}_2.\text{OR}$ , gespalten (s. S. 127), das Hydroxyl der Oxime ist daher an den Stickstoff gebunden.
3. Durch Essigsäureanhydrid werden die Aldoxime (alle beim Erhitzen) in Nitrile und Wasser gespalten (s. S. 117):



4. Die Oxime der Fettreihe, auch die Ketoxime (s. d.), vermögen an die Atomgruppe  $=\text{C}=\text{N}-$  (analog der Gruppierung  $=\text{C}=\text{O}$  der Aldehyde S. 142) Blausäure anzulagern.

Die Aldoxime sind structurisomer mit den Säureamiden, in welche sie durch interessante Umlagerungen (*Beckmann*) übergehen können (s. Tolyphenylketoxime).

Manche Aldoxime existiren in *zwei isomeren Modificationen*, welche sich leicht in einander überführen lassen und structuriden-

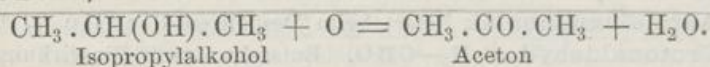
tisch sind (*H. Goldschmidt*); die Isomerie beruht auf stereochemischen Ursachen; Näheres s. bei den analogen Ketoximen: S. 154.

### B. Ketone.

Das Anfangsglied der Reihe, das Aceton, enthält drei Atome Kohlenstoff. Die höheren Glieder der Reihe sind von  $C_{12}$  an fest. Sie sind alle leichter wie Wasser.

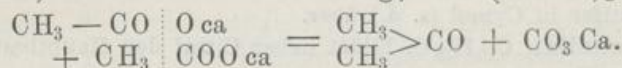
**Vorkommen.** Aceton findet sich im Harn. Methylnonylketon ist im Rautenöl (aus *Ruta graveolens*) enthalten.

**Bildungsweisen.** 1. Durch *Oxydation* secundärer Alkohole, welche dabei zwei Atome Wasserstoff verlieren:



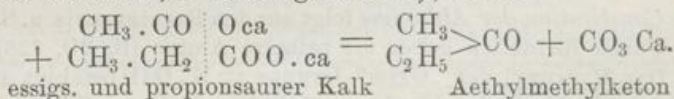
Auch viele andere Verbindungen, welche secundäre Kohlenwasserstoffradicale enthalten, geben bei oxydativer Spaltung Ketone, z. B. die Isobuttersäure.

2. Aus *Säuren* durch trockene *Destillation* ihrer *Kalksalze* (Barytsalze) unter Kohlensäurebildung; z. B. ( $\text{ca} = \frac{1}{2} \text{Ca}$ ):



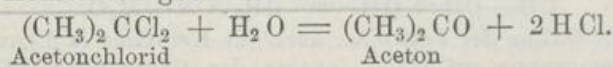
Bei höhermolecularen Fettsäuren kann diese Reaction durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid bewirkt werden (B. 23, R. 502).

Bei Verwendung von zwei verschiedenen Säuren entstehen gemischte Ketone (Ketone, welche verschiedene Alkoholradicale enthalten, s. Bildungsweise 4); z. B.:



Aus einer Säure  $C_n$  entsteht also ein Keton  $C_{2n-1}$ , aus zwei Säuren  $C_n$  und  $C_m$  ein Keton  $C_{n+m-1}$ . Bei Verwendung ameisen-sauren Salzes entsteht Formaldehyd.

3. Aus *Dichloriden*, welche die Atomgruppe  $=\text{CCl}_2$  beiderseits an Kohlenstoff gebunden enthalten:

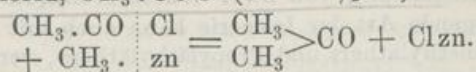


Man könnte hier den Austausch der Chloratome gegen zwei Hydroxyle unter Bildung eines Körpers von Alkoholcharakter, eines zweiwerthigen Alkohols (Glycols), des Acetonylglycols,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=(\text{OH})_2$ , erwarten. Indessen bestätigt sich die schon beim Aldehyd besprochene Gesetzmässigkeit, dass *mehrere*

*Hydroxyle an einem Kohlenstoffatom für gewöhnlich nicht neben einander bestehen können.*

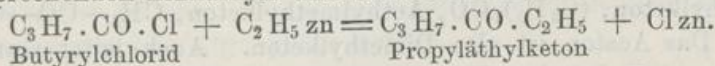
Derivate eines solchen Glycols hingegen sind wiederum existenzfähig.

4. Durch Einwirkung von Zinkalkyl auf ein Säurechlorid, z. B. Acetylchlorid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$  ( $\text{zn} = \frac{1}{2} \text{Zn}$ ):



Intermediär entsteht ein Additionsproduct, welches sofort mit Wasser zu zerlegen ist; anderenfalls bilden sich tertiäre Alkohole (s. d.).

Diese Bildungsweise, von Freund 1861 aufgefunden, gestattet die Darstellung jedes beliebigen Ketons durch Verwendung des entsprechenden Zinkalkyls und Säurechlorids, z. B.:



5. Aus den *Ketonsäuren* (s. diese), resp. ihren Estern, z. B. Acetessigester,  $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ , durch Erwärmen mit mässig verdünnter Schwefelsäure oder verdünnten Alkalien. Auf diese wichtige Reaction ist bei Besprechung des Acetessigesters näher einzugehen.

6. Aus Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe durch Quecksilbersalze, auch durch verdünnte Schwefelsäure (s. S. 62).

7. Aceton und einige Homologe (Aethylmethyl-, Propylmethylketon) entstehen bei der trockenen Destillation des Holzes und sind somit im rohen Holzgeist enthalten (s. S. 88).

Die Constitution der Ketone folgt aus ihren Bildungsweisen 4 und 2 auf Grund der Constitution der einbasischen Säuren. Theoretisch sind daher Ketone Verbindungen, welche die Carbonylgruppe CO beiderseits an ein Alkoholradical gebunden enthalten,  $\text{R—CO—R}'$ . Sind die Alkoholradicale gleich, so hat man „*einfache*“, sind sie ungleich, „*gemischte*“ Ketone.

Man kann die Ketone auch von den einbasischen Säuren ableiten durch Austausch ihres Hydroxyls gegen Alkyl, entsprechend Bildungsweise 2 und 4, desgleichen aus den Aldehyden durch Ersatz von Wasserstoff gegen Alkyl.

Die Existenz von Ketonen mit weniger als drei Atomen Kohlenstoff ist theoretisch ausgeschlossen.

**Isomerien.** Die Ketone zeigen unter einander dieselben Isomerien, wie die secundären Alkohole. Diese Isomerien sind einerseits durch die Isomerien der Alkoholradicale, welche mit der Gruppe CO verbunden sind (verschiedene Kohlenstoffatomkette), andererseits durch die Stellung des Sauerstoffatoms

an gleicher Kohlenstoffkette bedingt (Ortsisomerie); z. B. ist  $C_4H_9-CO-CH_3$  isomer mit  $C_3H_7-CO-C_2H_5$ .

Den *Ketonen* sind *jedesmal die Aldehyde von gleicher Kohlenstoffatomzahl isomer*, denn beide entstehen aus isomeren Alkoholen durch Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen.

Die vorliegende Art der Isomerie kann auch mit der *Metamerie*, z. B. des Butylmethyläthers und Propyläthyläthers, verglichen werden.

Weiter ist Aceton isomer mit Allylalkohol. Eine derartige Isomerie eines gesättigten mit einem ungesättigten Körper nennt man wohl „*Sättigungsisomerie*“ (vergl. S. 37).

**Nomenclatur.** Man lässt auf die Namen der Alkoholradicale die Silben „*keton*“ folgen; z. B.:

Diäthylketon,  $(C_2H_5)_2CO$ , Aethylmethylketon,  $CH_3-CO-C_2H_5$ .

Das Aceton ist also Dimethylketon. Auch leitet man die Namen der einfachen Ketone aus den sie liefernden Säuren ab, z. B. „*Valeron*“,  $(C_4H_9)_2CO$ , aus Valeriansäure.

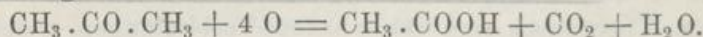
*Baeyer* (B. 19, 160) nennt die Ketone *Ketosubstitutionsproducte* der Kohlenwasserstoffe, z. B. das Aceton Ketopropan.

Der „*o. N.*“ (S. 27) der Ketone endigt auf „*on*“, also Propanon etc.

**Verhalten.** 1. Die Ketone sind *reducirbar* zu secundären Alkoholen:  $(CH_3)_2CO + H_2 = (CH_3)_2CH.OH$ .

Nebenbei entstehen in geringerer Menge Pinakone (s. Glycole).

2. Durch *Oxydationsmittel*, wie Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure, werden die Ketone, verschieden von den Aldehyden, unter Zerfall der Kohlenstoffkette oxydirt zu Säuren mit weniger Kohlenstoffatomen im Molecül:



Es kann eben die CO-Gruppe, welche bereits an 2 Alkoholradicale gebunden ist, bei vierwerthigem Kohlenstoff nur dann in die Gruppe COOH übergehen, wenn eines jener Alkoholradicale abgespalten wird. Regeln über den Verlauf dieser Oxydationen s. B. 25, R. 121.

Da die durch Oxydation entstehenden Säuren zu dem Keton in keiner reciproken Beziehung stehen, und der Oxydationsprocess ein complicirter ist wie bei den Aldehyden, so erklärt sich, dass die Ketone *keine reducirenden Eigenschaften* besitzen.

3. Durch Phosphorpentachlorid bilden die Ketone die entsprechenden *Dichloride*; das Aceton z. B. das Acetonchlorid.

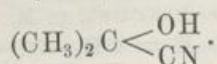
4. *Additionsreactionen.* a) Mit Wasser und Alkohol sind die Ketone für gewöhnlich nicht verbindbar, aus bei den Aldehyden und S. 148 erörterten Gründen.

Mit Mercaptanen bilden sie die dem Acetal (S. 145) analogen „*Mercaptole*“, z. B.  $(CH_3)_2C(SC_2H_5)_2$  (B. 18, 883).

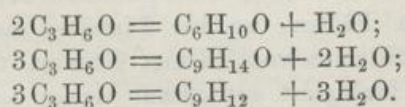
b) Mit Ammoniak entstehen unter Wasseraustritt die basischen *Acetonamine*: Diacetonamin,  $C_6H_{13}NO$ ; Triacetonamin,  $C_9H_{17}NO$  (*Heintz*), unter complicirterer Reaction als bei den Aldehyden, indem 2 oder 3 Molecüle Aceton mit einem Molecül Ammoniak unter Wasseraustritt sich vereinigen.

c) Mit saurem schwefligsaurem Natron vereinigen sich die Ketone, welche die Gruppe  $CH_3 \cdot CO-$  enthalten (auch einige andere), zu krystallisirten Verbindungen, z. B. Aceton zu  $(CH_3)_2C \begin{matrix} OH \\ \text{SO}_3Na \end{matrix} + H_2O$ , acetonschwefligsaurem Natron, welche durch Sodalösung meist wieder zerfallen unter Rückbildung des Ketons. Diese sehr wichtige Reaction dient zur Abscheidung und Reinigung der Ketone.

d) Mit Blausäure entstehen die Nitrile höherer Säuren, ähnlich wie bei den Aldehyden, z. B. das Acetoncyanhydrin:



5. Die Eigenschaft der Polymerisirbarkeit kommt den Ketonen im Gegensatz zu den Aldehyden nicht zu, wohl aber jene der *Condensirbarkeit*. Wie der Aldehyd in Crotonaldehyd, so wird Aceton durch Einwirkung mancher Agentien, wie Kalk, Kali, Salzsäure, Schwefelsäure, unter Abspaltung von Wasser je nach den Bedingungen in Mesityloxyd,  $C_6H_{10}O$ , Phoron,  $C_9H_{14}O$ , oder Mesitylen,  $C_9H_{12}$  (s. Benzolderivate), verwandelt:



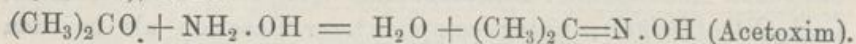
Analoge Acetoncondensationen erfolgen auch mit anderen Ketonen oder Aldehyden unter dem Einflusse von verdünnter Natronlauge, zumal von Natriumäthylat (B. 20, 655). Es entstehen so complicirtere Ketone (A. 218, 121).

6. Durch Schwefelwasserstoff allein werden die Ketone im Gegensatz zu den Aldehyden nicht verändert, bei Gegenwart von Condensationsmitteln (Salzsäure etc.) aber in Trithioketone übergeführt [B. 28, 895], welche beim Erhitzen in einfache Thioketone zerfallen. Letztere sind leicht veränderlich und von sehr üblem Geruch [B. 22, 2592].

7. Durch Halogene entstehen *Substitutionsproducte*.

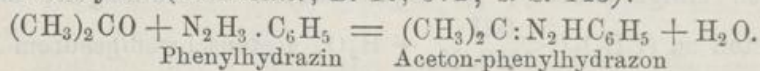
8. Mit *Hydroxylamin* vereinigen sich die Ketone (selbst  $C_{35}$ ) wie die Aldehyde glatt zu Oximen (s. S. 143), die man *Ketoxime*

oder **Acetoxime** nennt (*V. Meyer*, B. 15, 1324, 2778; 16, 823, 1784 etc.), z. B.:



Es sind dies meist feste, leicht flüchtige Verbindungen, welche vollkommen analoge Reactionen wie die Aldoxime zeigen (S. 147) und daher auch deren Constitution besitzen. Weiteres s. S. 154.

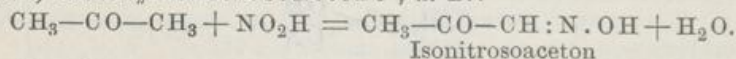
9. Mit *Hydrazinen* entstehen **Hydrazone**, genau wie bei den Aldehyden (*E. Fischer*, B. 17, 572; s. S. 143):



Aehnlich wirken Semicarbazid und Amidoguanidin (B. 27, 1918); Hydrazinhydrat selbst führt zu mannigfaltigeren Producten, s. J. pr. Ch. (2) 44, 535, 544, so aus Aceton zu „Ketazin“,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{N}-\text{N}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$ .

*Phenylhydrazin und Hydroxylamin sind sehr werthvoll zur Erkennung des Aldehyd- oder Ketoncharakters einer Substanz.*

10. *Salpetrige Säure* (z. B. Salpetrigsäureester und Natriumäthylat) bildet „Isonitrosoketone“, z. B.:



Dieselben enthalten die gleiche Gruppe (N.OH) wie die Oxime, welche gegen Sauerstoff austauschbar ist unter Bildung von Ketonaldehyden oder Diketonen (s. d.).

### 1. **Aceton** (Propanon), $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ , = $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ .

Schon lange bekannt; Formel ermittelt von *Liebig* und *Dumas* 1832.

*Findet sich* in sehr geringer Menge im normalen Harn, im Blut, in Transsudaten etc.; in weit grösserer Menge (Acetonurie) in pathologischen Fällen, so bei Diabetes mellitus. *Entsteht* u. a. bei der Destillation von Zucker, Gummi, Cellulose etc., ist daher im rohen Holzgeist enthalten; ferner aus Allylen,  $\text{C}_3\text{H}_4$  (S. 62), durch Quecksilberchlorid. Wird durch trockene Destillation von essigsaurem Kalk dargestellt.

*Eigenschaften* (s. o. „Verhalten“). Bei  $56^\circ$  siedende Flüssigkeit von eigenthümlich ätherischem und erfrischendem Geruch. Specif. Gew. 0,81 bei  $0^\circ$ . Wird aus der wässrigen Lösung durch Salze abgeschieden. Ist mit Alkohol und Aether mischbar. Kaliumpermanganat oxydirt in der Kälte nicht; Chromsäure zu Essigsäure und Kohlensäure.

Durch Einwirkung metallischen Natriums entsteht **Acetonatrium**,  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{ONa})=\text{CH}_2$ , die Natriumverbindung des  $\beta$ -Allylalkohols (s. d.).



*Nachweis* des Acetons z. B. durch Ueberführung in Indigo mittelst o-Nitrobenzaldehyd und wenig Natronlauge.

**Monochloraceton**,  $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{Cl}$ , auch Metacylchlorid genannt, ist eine stark zu Thränen reizende Flüssigkeit (S.-P. 119°).

**Perbromaceton**,  $\text{C}_3\text{Br}_8\text{O}$ , ist bekannt (s. Abbau arom. Vbdgn).

**Cyanaceton** (3-Butanonitril),  $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CN}$ , eine farblose, sehr leicht polymerisierbare Flüssigkeit. Giebt eine Natriumverbindung.

**Isonitrosoaceton**,  $\text{CH}_3\text{—CO—CH:N.OH}$  (B. 15, 3007, siehe vor. S.), entsteht auch durch Einwirkung salpetriger Säure auf Acetessigester. Silberglänzende Blättchen, Schmelzpunkt 65°. Giebt bei Reduction in saurer Lösung Aminoaceton (s. d.).

**Sulfonal**,  $(\text{CH}_3)_2\text{C(SO}_2\text{.C}_2\text{H}_5)_2$ , entsteht, wenn man ein Gemenge von Aceton und Mercaptan mit Chlorwasserstoff behandelt, und das dabei zunächst gebildete **Mercaptol**,  $(\text{CH}_3)_2\text{C(SC}_2\text{H}_5)_2$  [einen Abkömmling des hyp. *Acetonylglycols*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C(OH)}_2$ ], mit Kaliumpermanganat zum zugehörigen Sulfon oxydirt. Prismen, Schmelzpunkt 125°. Wirkt schlafferregend, desgl. das verwandte **Trional**.

**Mesityloxyd**,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ , =  $\text{CH}_3\text{—CO—CH=C(CH}_3)_2$  (*Kane* 1838, *Baeyer*), ist eine gewürzig riechende, bei 132° siedende Flüssigkeit.

**Phoron**,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ , =  $[(\text{CH}_3)_2\text{C=CH}]_2\text{CO}$ , bildet leicht schmelzbare gelbe Krystalle. Beide entstehen aus Aceton durch Sättigen mit Chlorwasserstoff (A. 180, 1). Const.: s. a. B. 26, 3052.

2. **Aethylmethylketon** (Butanon),  $\text{CH}_3\text{—CO—C}_2\text{H}_5$ , ist im rohen Holzgeist enthalten und entsteht durch Oxydation des secundären Butylalkohols. S.-P. 81°.

**Isonitrosomethylaceton**,  $\text{CH}_3\text{—CO—C(N.OH)—CH}_3$  (Butanon-2-oxim-3), ist das dem Isonitrosoaceton analoge Derivat des Aethylmethylketons und entsteht jenem analog aus Methylacetessigester und salpetriger Säure (B. 20, 531). Uebergang in Diacetyl, s. d.

3. **Diäthylketon** (3-Pentanon), *Propion*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$ . S.-P. 104°.

4. **Dipropylketon** (4-Heptanon), *Butyron*. S.-P. 144°.

5. **Pinakolin** (Dimethyl-2-butanon-3), *Methyl-tertiärbutyl-keton*,  $(\text{CH}_3)_3\text{C—CO—CH}_3$ , entsteht mittelst einer eigenthümlichen Umlagerung, der „Pinakolinreaction“, aus Pinakon (s. d.) durch verdünnte Schwefelsäure. S.-P. 106°.

6. **Methylheptenon**,  $\text{CH}_3\text{.CO.C}_7\text{H}_{13}$ , in ätherischen Oelen enthalten, entsteht durch Oxydation von Citral.

7. Ferner sind bekannt **Ketone** mit 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 Kohlenstoffatomen; die Ketone

**Lauron**,  $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{O}$ , =  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{—CO—C}_{11}\text{H}_{23}$ , aus laurinsaurem Kalk;

**Myriston**,  $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}$ , aus myristinsaurem Kalk;

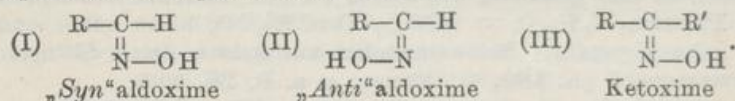
**Palmiton**,  $\text{C}_{31}\text{H}_{62}\text{O}$ , aus palmitinsaurem Kalk, und

**Stearon**,  $\text{C}_{35}\text{H}_{70}\text{O}$ , aus stearinsaurem Kalk; endlich die Ketone  $\text{C}_{20}$ ,  $\text{C}_{22}$  und  $\text{C}_{24}$ , welche durch Destillation von normalheptylsaurem mit myristin-, palmitin- oder stearinsaurem Kalk gewonnen worden sind. Alle diese Ketone sind von *Krafft* durch Verwandlung in die Chloride  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Cl}_2$  und Erhitzen derselben mit Jodwasserstoff und Phosphor in die entsprechenden Paraffine übergeführt worden.

*Ketoxime.*

**Acetoxim** (2-Propanoxim),  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}.\text{OH}$ , bildet bei  $60^\circ$  schmelzende Krystalle, die unzersetzt bei  $135^\circ$  flüchtig und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind.

*Stereoisomere Oxime.* Wie bei Aldoximen (S. 147) sind auch bei vielen Ketoximen structuridentische Isomere beobachtet worden, deren Auftreten auf der *Configuration* des Molecüls, und zwar auf der Stellung des mit dem Stickstoff verbundenen Hydroxyls beruht (s. Stickstoffisomerie, S. 25). Die Isomeren, welche sich in einander überführen lassen, zeigen in chemischer Beziehung von einander gewisse Abweichungen, welche offenbar durch die räumliche Nachbarschaft der event. reagirenden Gruppen bedingt sind. Die eine Art der Aldoxime spaltet im Gegensatz zur anderen mit Essigsäureanhydrid schon in der Kälte Wasser ab und geht in Nitrile über, woraus man auf die räumliche Annäherung des Hydroxyls und des Aldehydwasserstoffs in ihnen [„Syn“-Stellung, „Synaldoxime“, im Gegensatz zur „Anti“-Stellung, „Antialdoxime“] schliesst (s. I u. II):



Bei Ketoximen existirt eine analoge Verschiedenheit, falls sie asymmetrisch [R verschieden von R'] sind, indem sie je nach ihrer Zugehörigkeit zur „Syn“- oder „Anti“-Reihe bei der „Beckmann'schen Umlagerung“, siehe Tolyphenylketoxime, ein anderes Verhalten zeigen (B. 24, 23). — Literatur: *Beckmann*, B. 22, 431; 27, 300; *Hantzsch* und *Werner*, B. 23, 1; ferner B. 24, 13, 3479, 4018; 25, 1908, 2164.

*Normale Verbindungen.*

Der von *Kraft* geführte *Nachweis*, dass die seither als „normale“ Paraffine etc. bezeichneten Verbindungen eine *geradlinig verlaufende Kohlenstoffatomkette* enthalten, beruht auf der Möglichkeit, aus den Säuren  $\text{C}_n$  durch Destillation ihrer Barytsalze mit essigsäurem Baryt ohne Verzweigung der Kohlenstoffkette die Ketone  $\text{C}_{n+1}$  darzustellen (da ja das Carboxyl der Säuren endständig ist, und folglich auch die synthetisch statt Hydroxyl eintretende Methylgruppe), diese Ketone durch Oxydation in die Säuren  $\text{C}_{n-1}$  zu verwandeln, und endlich diese drei Verbindungen dann in die zugehörigen Paraffine  $\text{C}_n$ ,  $\text{C}_{n+1}$  und  $\text{C}_{n-1}$  überzuführen.

Die Paraffine verschiedener Herkunft erweisen sich bei gleichem Kohlenstoffgehalte als identisch.

Nun entsteht das Paraffin  $\text{C}_{n-1}$  auch aus der Säure  $\text{C}_{n-2}$  nach obiger Reaction. Ist daher die Säure  $\text{C}_{n-2}$  normal, so ist es auch das Paraffin  $\text{C}_{n-1}$ , die Säure  $\text{C}_n$  u. s. f. Die Frage nach der Constitution eines Paraffins lässt sich daher zurückführen auf diejenige nach der Constitution eines um zwei Kohlenstoffatome ärmeren Paraffins  
(Forts. S. 156.)

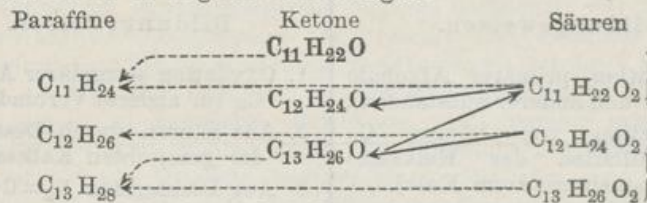
Vergleich der Aldehyde und Ketone.

Aldehyde, X.CHO	Ketone $\begin{matrix} X \\ > \\ X \end{matrix} CO$
<p style="text-align: center;">Bildungsweisen.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Oxydation primärer Alkohole <math>C_n^1</math> (und anderer Substanzen).</li> <li>2. Reduction von Säuren <math>C_n</math> (Destillation der Kalksalze mit ameisensaurem Kalk).</li> <li>3. Aus Dichloriden <math>X \cdot CHCl_2</math>.</li> </ol>	<p style="text-align: center;">Bildungsweisen.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Oxydation secundärer Alkohole <math>C_n</math> (u. anderer Verbindungen).</li> <li>2. Aus Säuren durch Destillation der gemischten Kalksalze.</li> <li>3. Aus Dichloriden <math>X_2 = CCl_2</math>.</li> <li>4. Aus Säurechloriden und Zinkalkyl.</li> <li>5. Aus Ketonsäuren durch Kohlensäureabspaltung.</li> </ol>
<p style="text-align: center;">Eigenschaften.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Reducirbar zu primären Alkoholen.</li> <li>2. Oxydirbar zu Säuren <math>C_n</math>, reduciren stark.</li> <li>3. Mit <math>PCl_5</math> Dichloride <math>-CHCl_2</math>.</li> <li>4. Additionsfähig [a) <math>H_2O</math>; b) Alkohol, Essigsäure, selten]. c) Ammoniak: Aldehydammoniak. d) <math>NaHSO_3</math>; krystallisirende Verbindungen. e) <math>HCN</math>: Nitrile höherer Säuren.</li> <li>5. Polymerisirbar; mit <math>KOH</math> oft Verharzung.</li> <li>6. Condensirbar, z. B. zu Aldol, <math>C_4H_8O_2</math>, und Crotonaldehyd.</li> <li>7. Substituierbar, z. B. z. <math>CCl_3 \cdot CHO</math>, Chloral.</li> <li>8. Mit <math>H_2S</math> zunächst mercaptanartige Additionsproducte, daraus durch Condensationsmittel Trithioaldehyde.</li> <li>9. Mit Hydroxylamin: Aldoxime, <math>R-CH=N \cdot OH</math>.</li> <li>10. Mit Hydrazinen entstehen Hydrazone.</li> </ol>	<p style="text-align: center;">Eigenschaften.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Reducirbar zu secundären Alkoholen.</li> <li>2. Oxydirbar zu Säuren <math>C_{n-x}</math>, reduciren nicht.</li> <li>3. Mit <math>PCl_5</math> Dichloride <math>&gt;CCl_2</math>.</li> <li>4. Additionsfähig [a) <math>H_2O</math>; b) Alkohol, beides selten]. c) <math>NH_3</math>: Acetonamine unter <math>H_2O</math>-austritt. d) <math>NaHSO_3</math>: krystallisirende Verbindungen. e) <math>HCN</math>: Nitrile höherer Säuren.</li> <li>5. —</li> <li>6. Condensirbar zu <math>C_6H_{10}O</math>, <math>C_9H_{14}O</math>, <math>C_9H_{12}</math> (Mesitylen).</li> <li>7. Substituierbar, z. B. zu Monochloraceton, <math>CH_3-CO-CH_2Cl</math>.</li> <li>8. Mit <math>H_2S</math> keine Addition; durch Condensationsmittel Trithioketone.</li> <li>9. Mit Hydroxylamin: Ketoxime, <math>R_2 &gt; C=N \cdot OH</math>.</li> <li>10. Mit Hydrazinen entstehen Hydrazone.</li> </ol>

<sup>1)</sup> Bedeutet: mit n, d. h. mit gleich vielen Kohlenstoffatomen.

bezw. der entsprechenden Säure. Verfolgt man diese Beziehungen abwärts, indem man dabei von den in der Natur vorkommenden Säuren  $C_{18}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{14}$  und  $C_{12}$  (s. d.) ausgeht, so gelangt man schliesslich zu einer Nonylsäure, welche nach ihrer Synthese unzweifelhaft normal ist; daher sind auch diese Säuren und die davon abzuleitenden Paraffine, Ketone etc. normal.

Man hat z. B. folgende Beziehungen:



Vergleich der Aldehyde und Ketone auf S. 155.

## VI. Einbasische fette Säuren.

### A. Gesättigte Säuren $C_nH_{2n}O_2$ .

Hierzu Tabelle auf S. 157.

Durch Oxydation der primären Alkohole oder der zugehörigen Aldehyde gelangt man zu den einbasischen fetten Säuren, und zwar, wenn man von gesättigten Alkoholen ausgeht, zu den gesättigten einbasischen fetten Säuren, auch Säuren der „aliphatischen Reihe“ genannt, denen sich wieder wie bei den Alkoholen ungesättigte Verbindungen anschliessen. Diese Säuren sind *einbasisch*, weil sie nur eine Reihe von Salzen und Estern zu erzeugen vermögen; sie besitzen mithin nur ein ersetzbares Wasserstoffatom. Sie heissen *fette Säuren*, weil manche in den Fetten enthalten sind, andere durch deren Oxydation entstehen.

Die Anfangsglieder der Reihe sind unzersetzt siedende Flüssigkeiten von stechendem Geruch und ätzender Wirkung, die sich in Wasser leicht lösen und in dieser Lösung stark saure Reaction zeigen. Wasserfreie Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure röthen blaues Lackmuspapier nicht. Die mittleren Glieder riechen unangenehm nach ranziger Butter oder Schweiss; sie sind ölig und in Wasser wenig löslich. Beweglichkeit, Geruch und Löslichkeit nehmen mit wachsendem Kohlenstoffatomgehalt ab. Die höheren Glieder von  $C_{10}$  an sind fest, paraffinähnlich, in Wasser unlöslich und schliesslich nicht mehr bei gewöhnlichem Druck, sondern nur noch im Vacuum unzersetzt destillirbar; ihr