

hydrate ersetzen in den Alkoholen den Sauerstoff durch Schwefel; die bisher erhaltenen Merkaptane sind wenig charakteristisch.

Die Metallhalogenide sind gegen Alkohole entweder indifferent, oder aber sie wirken als stark wasserentziehende Mittel; zu letzteren müssen wir z. B. das Zinkchlorid rechnen. Menthol läßt sich durch Einwirkung von Zinkchlorid ziemlich glatt in Menthen überführen. Viele Alkohole unterliegen auch hierbei natürlich der Invertierung und Polymerisierung. Aluminiumchlorid hat man bisher wenig auf Alkohole einwirken lassen. Über Addition von Ferri-, Ferro- und Kobaltcyanwasserstoff an (besonders sekundäre) Alkohole wie Borneol, Menthol usw. siehe v. BAeyer und VILLIGER, B. 34, 2691 (1901).

Werfen wir einen Blick auf die Reaktionsprodukte, welche durch die Einwirkung der verschiedensten Moleküle auf Alkohole hervorgerufen werden, so eignen sich zu Identifizierungen z. B. die Anlagerungsprodukte des Nitrosylchlorids an viele ungesättigte Alkohole und die aus ihnen darstellbaren Nitrolamine; ferner sind charakteristisch die Phenylurethane, auch die Urethane dürften in manchen Fällen zu Abscheidungen gute Dienste leisten, ebenso die Phtalestersäuren und ihre Silbersalze, ferner die durch Oxydation erhaltenen Ketone oder Aldehyde. Für die quantitative Bestimmung wird die Veresterung und die Bestimmung des gebildeten Esters entscheidend sein, auch die Überführung in die Phtalestersäure und nachherige Verseifung läßt sich verwenden. Nach letzterer Methode kann auch die Trennung der Alkohole von andern Körpern, wie von Ketonen, Aldehyden usw. durchgeführt werden. Ebenso erlaubt, wie oben erwähnt, diese Methode auch die Trennung der Alkohole voneinander, da in den meisten Fällen besonders primäre Alkohole mit diesem Reagens in Wechselwirkung treten.

III. Aldehyde und Ketone.

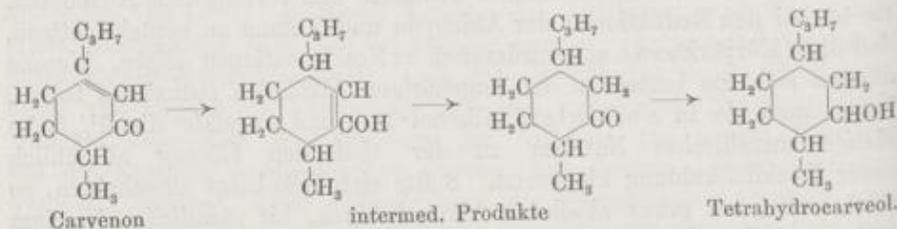
Die sich in den ätherischen Ölen als Bestandteile vorfindenden Aldehyde und Ketone gehören zu den reaktionsfähigsten Verbindungen, die wir haben; aber außer den Bisulfitverbindungen ist es erst in den letzten dreißig Jahren gelungen auch aus diesen Verbindungen gut kristallisierende Derivate zu gewinnen.

Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Aldehyde bzw. Ketone. Da die Aldehyde die Oxydationsprodukte von primären Alkoholen, die Ketone jene von sekundären Alkoholen sind, so werden beide Körper zwar vielfach gleiche Reaktionen zeigen, aber immerhin treten natürlich Verschiedenheiten auf wegen des in der Aldehydgruppe noch an C gebundenen H-Atoms. Nichtsdestoweniger sollen Aldehyde und Ketone zusammen abgehandelt werden, um unnötige Wiederholungen zu vermeiden. Aldehyde und Ketone müssen als ungesättigte Verbindungen aufgefaßt werden, auch wenn sie im übrigen Molekül gesättigt sind; als ungesättigte Verbindung bezeichnen wir eine solche, in der zwei benachbarte Atome mit mehr als einer Valenz aneinander gekettet sind, mögen die Atome gleich-

artig wie bei den Kohlenstoffdoppelbindungen, oder mögen sie ungleichartig wie z. B. bei den Aldehyden oder Nitrilen sein. Aus diesem ungesättigten Charakter erklären sich demnach auch sämtliche Aldehyd- und Ketonreaktionen, indem die Doppelbindung zwischen C und O in eine einfache übergeht und gleichzeitig gewisse andere Elemente oder Atomgruppen sich einmal an die freiwerdende C-Valenz, sodann an die freigewordene O-Valenz anlagern. So kann man sich die Aldehyde und Ketone auch als Glykole vorstellen, in denen die beiden Hydroxylgruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind; auf diese Weise ergeben sich ungezwungen sehr viele Reaktionen. — Was nun im Speziellen die Anlagerung von Wasserstoff an Aldehyde und Ketone anlangt, so verläuft dieselbe natürlich am besten in statu nascendi. Man entwickelt den Wasserstoff wiederum entweder in saurer, in alkalischer oder neutraler Lösung. Alle drei Methoden lassen sich verwenden. Schließlich sei erwähnt, daß man bei gewissen Ketonen den Wasserstoff unter Zusatz von Alkalimetall aus dem Keton selbst entwickelt, wie wir z. B. beim Kampfer sehen werden. Je nach der Wasserstoffentwicklungsmethode erhalten wir natürlich verschiedene Produkte und verschiedene Ausbeuten. Es ist bei den Reduktionen der Aldehyde und Ketone zu berücksichtigen, daß diese Körperklassen außerordentlich zu Kondensationen neigen, Ketone dürften sich am besten zu den zugehörigen Alkoholen reduzieren lassen, indem man sie in absolutem Alkohol löst und ungefähr die $2\frac{1}{2}$ -fache Menge metallisches Natrium zu der siedenden Lösung allmählich unter Rückflußkühlung hinzusetzt. Sollte sich Alkoholat ausscheiden, so setzt man noch etwas absoluten Alkohol hinzu, bis sämtliches Natrium verbraucht ist. Zur Gewinnung des gebildeten Alkohols destilliert man nunmehr mit Wasserdampf ab. Gewöhnlich geht hierbei zuerst der Äthylalkohol über, ohne daß erhebliche Mengen des durch Reduktion gebildeten Alkohols mit überdestillieren. Man wechselt die Vorlage, sobald das Destillat sich trübt, aus dem Destillat gewinnt man alsdann den Alkohol durch Ausätherung; sollte jedoch mit dem Äthylalkohol bereits eine erhebliche Menge des neuen Alkohols übergegangen sein, so destilliert man jenen nochmals der Hauptmenge nach aus einem Kochsalzbade ab, gießt den Rückstand in Wasser und schüttelt ebenfalls mit Äther aus. Weitere spezielle Angaben erfolgen bei den Ketonen bzw. Aldehyden.

Nicht so glatt wie die Ketone lassen sich die Aldehyde nach dieser Methode reduzieren, diese unterliegen vielmehr unliebsamen Polymerisationen; am besten dürften sich die Aldehyde zu den zugehörigen Alkoholen durch Behandeln mit Natriumamalgam reduzieren lassen, wie dies von TIEMANN und SCHMIDT für das Citronellal angegeben. Jedoch auch bei der Reduktion der Ketone haben wir auf Nebenreaktionen zu achten; unter gewissen Umständen erhalten wir aus ihnen Pinakone, namentlich wenn wir die Reduktion in ätherischer Lösung mit Natrium vornehmen, und alsdann mit Wasser zersetzen; so erhielt BECKMANN aus Kampfer, Menthon usw. Pinakone. Jedoch auch bei allen Reduktionen bilden sich aus den Ketonen meistens, wenn auch häufig nur in ge-

ringen Mengen, diese sehr schön kristallisierenden Pinakone. — Die glatte Überführung eines Aldehyds oder Ketons in Alkohol ist von der Natur des anderen Teils des Moleküls abhängig, vornehmlich davon, ob dasselbe gesättigt oder ungesättigt ist. Ungesättigte Aldehyde oder Ketone neigen leichter zu Polymerisationen als gesättigte, namentlich die Aldehyde. Haben wir die doppelte Bindung in benachbarter Stelle zur CO-Gruppe, so ergibt sich bei Ketonen für diese Kombination für dieselben eine besondere Regel. Die ungesättigte Ketogruppe befindet sich neben einer ungesättigten Kohlenstoffbindung, wir haben demnach ein konjugiertes System zweier doppelter Bindungen, bei dem die Anlagerung endständig erfolgen muß unter Schaffung einer dazwischenliegenden neuen doppelten Bindung; hierbei entsteht ein Alkoholhydroxyl, das an ein ungesättigtes Kohlenstoffatom gebunden ist, eine Kombination, welche sich bekanntlich sofort in die entsprechende Ketoform umlagert, die nun ihrerseits der weiteren Reduktion zur sekundären Alkoholgruppe unterliegt. Auf diese Weise entsteht aus einem α, β -ungesättigten Keton ein gesättigter Alkohol, eine Reaktion, welche sich z. B. beim Carvenon folgendermaßen abspielt:



Andere doppelte Bindungen werden nicht reduziert oder nur dann, wenn zwei von ihnen unter sich ein konjugiertes System von Doppelbindungen bilden. Haben wir es demnach mit einem einfach ungesättigten Keton zu tun, so liegt in der Reduktionsfähigkeit ein diagnostisches Hilfsmittel vor, das schon vielfach bei Konstitutionsfragen mit Erfolg angewendet wurde; tritt Reduktion der doppelten Bindung ein, so muß diese der Ketogruppe benachbart stehen; es läßt sich so die doppelte Bindung im Carvon, Carvenon, Carvotanacetone, Menthenon, Isothujon reduzieren.

Zur Trennung der gebildeten Alkohole von den noch nicht vollständig reduzierten Ketonen bzw. Aldehyden dürften sich am besten, wie wir später zeigen werden, Hydroxylamin bzw. Semicarbazid eignen. Nehmen wir die Reduktion mit stark sauren Reduktionsmitteln vor, besonders mit Jodwasserstoff, so bleibt sie nicht, wie in den angegebenen Fällen, beim Alkohol stehen, sondern sie schreitet bis zum Kohlenwasserstoff fort; auch doppelte Bindungen werden durch dieses Reduktionsmittel reduziert. Überhaupt verläuft die Reduktion alsdann nach denselben Gesetzen, wie wir sie bei den Kohlenwasserstoffen und Alkoholen entwickelt haben. Die entstehenden Kohlenwasserstoffe geben uns auch hier keinen Anhalt für die Konstitution des Ausgangsmaterials, da Umlagerungen statthaben können.

Die Eigenschaften der entstehenden Alkohole und Kohlenwasserstoffe sind früher eingehend behandelt worden; es sei nur erwähnt, daß hierbei die Reduktion in alkalischer Lösung mit Alkohol im allgemeinen ausgeschlossen sein dürfte; über das Verhältnis des Isoborneols zum Kampfer vgl. diese. Als Regelmäßigkeit läßt sich angeben, daß die Alkohole in der cyclisch-hydrierten Reihe höher sieden als die Ausgangsketone, ebenso daß ihr Volumgewicht ein höheres ist. Dagegen verschwinden in den meisten Fällen die Unregelmäßigkeiten in den Molekularrefractionen, weil die Alkohole ein geringeres Dispersionsvermögen besitzen als namentlich die Aldehyde und die Ketone mit benachbarten doppelten Bindungen; vgl. unter Eigenschaften der Aldehyde und Ketone.

Einwirkung der Halogene auf Aldehyde und Ketone. Die Aldehyd- und Ketogruppe selbst erweist sich gegen Halogene im allgemeinen indifferent, so daß ihre Moleküle im übrigen denselben Regeln folgen, die bei der Einwirkung der freien Halogene auf Kohlenwasserstoffe bzw. Alkohole Geltung haben, indem Wasserstoffsubstitutionen eintreten können oder, wenn ungesättigte Verbindungen vorliegen, Halogenadditionen. In bezug auf die Substitution ist besonders bei Ketonen hervorzuheben, daß die an das der CO-Gruppe benachbarte Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatome besonders labil sind, so daß sie leicht mit allen möglichen Elementen und Atomgruppen in Wechselwirkung treten können. So sehen wir, wie z. B. beim Kampfer die Wasserstoffatome der an das CO gebundenen CH_2 -Gruppe leicht substituierbar sind. Die Beständigkeit der entstehenden Halogensubstitutionsprodukte richtet sich natürlich nach der übrigen Konstitution des Moleküls; Halogen, wenn es nicht benachbart der CO-Gruppe steht, dürfte auch in diesem Falle leicht mit beweglichen Wasserstoffatomen austreten, wenn diese der CO-Gruppe benachbart stehen. Hierbei kann doppelte Bindung eintreten, oder aber es kann Ringbildung stattfinden.

Die Halogenketone kann man auch erhalten, wenn man die Natriumverbindung der Ketone z. B. Natriumkampfer mit Jod oder Jodcyan behandelt. Die Anzahl der eintretenden Halogenatome ist äußerst verschieden und hängt von dem Halogen und von dem Keton bzw. Aldehyd ab.

Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Ketone und Aldehyde. Da die Aldehyde und Ketone ungesättigte Verbindungen sind, so lagern sie auch die Halogenwasserstoffsäuren z. B. an die Ketogruppe an; so bildet Kampfer mit Jodwasserstoff eine kristallinische Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OHJ}$ (KEKULÉ u. FLEISCHER, B. 6, 936). Bei höherer Einwirkungstemperatur tritt Kondensation ein; aber sobald das Keton bicyklisch ist oder doppelte Bindungen enthält, können die Halogenwasserstoffsäuren auch in anderem Sinne einwirken. Wir müssen jedoch auch bei diesen Umsetzungen einen Unterschied machen, ob wir die Halogenwasserstoffsäuren in trockenem Zustande einwirken lassen oder in wäßriger Lösung. Doppelringe scheinen bei Ketonen von trockener HCl nur in ganz besonderen Fällen aufgespalten zu werden; man vergleiche hierüber die Versuche über Tanacetone, Pino-

kampfon, Kampfer usf. In wäßriger Lösung dagegen werden bicyklische Ketone von Halogenwasserstoffsäuren genau so invertiert wie von verdünnter Schwefelsäure, d. h. es wird ein Ring aufgespalten und dafür eine doppelte Bindung geschaffen. Wir sehen, wie z. B. aus dem gesättigten bicyklischen Tanacetone auf diese Weise das ungesättigte Isothujone erhalten wird. Auch der Kampfertypus scheint im Kampfer durch Erhitzen mit ganz konzentrierter Salzsäure in das ungesättigte monocyclische Carvenon überzugehen; ebenso läßt sich das Fenchone durch konzentrierte Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr invertieren. — Die Anlagerung von HCl an doppelte Bindungen vollzieht sich bei den Aldehyden und Ketonen genau so wie bei den Kohlenwasserstoffen und Alkoholen. Man löst das Keton oder den Aldehyd in einem indifferenten Lösungsmittel, z. B. in Eisessig, und leitet, am besten in der Kälte, die Halogenwasserstoffsäuren ein; an Stelle des Eisessigs kann man, da dieser sich beim Abkühlen teilweise kristallinisch ausscheidet, sehr gut Methylalkohol verwenden, oder aber man bringt z. B. Eisessigbromwasserstoffsäure mit dem in Eisessig gelösten Keton usw. unter Kühlung zusammen. Die Anzahl der aufgenommenen Moleküle läßt unter Umständen einen Schluß zu auf die Anzahl der doppelten Bindungen.

Die Eigenschaften dieser Halogenketone oder Halogenaldehyde sind die gleichen wie die oben erwähnten. Es sei hier besonders betont, daß unter Umständen, wenn das Br-Atom nicht an das der CO-Gruppe benachbarte C-Atom gebunden ist, sondern weiter entfernt steht, die Halogenwasserstoffabspaltung so erfolgen kann, daß nicht eine doppelte Bindung geschaffen wird, sondern Ringschluß eintritt. So erhält man z. B. aus dem Dihydrocarvon $C_{10}H_{16}O$ durch Einwirkung von BrH das Anlagerungsprodukt $C_{10}H_{16}OBr$, aus welchem durch Abspaltung von BrH mit Natriummethylat in der Kälte Caron, ein bicyklisches Molekül, erhalten wird. Dieses Caron hinwiederum geht durch Behandlung mit wäßrigen Halogenwasserstoffsäuren unter Sprengung des Dreirings in das monocyclische ungesättigte Carvenon über. Im Gegensatz zu der Sprengung des Carylamins bleibt hier der p. Cymolring intakt; weiteres hierüber beim Caronoxim. Ganz analog verlaufen die Reaktionen beim Carvon; auch aus dem Carvon entsteht durch Anlagerung von HBr in der Seitenkette ein Carvonhydrobromid, aus welchem das durch BrH-Abspaltung bicyklische Eucarvon gewonnen werden kann; auch dieses läßt sich seinerseits in monocyclische Systeme überführen. Was die Kondensationsreaktionen z. B. der Salzsäure mit Ketonen und Aldehyden anlangt, so vgl. darüber unter Einwirkung der Alkalien usw. auf Aldehyde oder Ketone. — Durch Einwirkung von HJ auf Citral wurde Cymol erhalten, also Ringschluß bewirkt. —

Einwirkung der Sauerstoffsäuren der Halogene auf Aldehyde und Ketone. Unterchlorige und unterbromige Säure usw. verhalten sich verschieden gegen Ketone und Aldehyde, je nachdem man sie frei oder als Alkalisalze in alkalischer Lösung anwendet. Aldehyde werden im allgemeinen zu Säuren oxydiert; auf Ketone wirken die freien Säuren in

vielen Fällen wie Halogene ein, so entsteht aus dem Kampfer durch Einwirkung von unterchloriger Säure usw. Monohalogenkampfer. Auch in diesem Falle dürfte benachbartes Wasserstoffatom bevorzugt werden. Sind die Aldehyde bzw. Ketone ungesättigt, so lagern sich natürlich die Elemente der freien Säuren an die doppelten Bindungen an, auch sind Ringsprengungen bei bicyklischen Systemen nicht ausgeschlossen. Äußerst wichtig ist das Verhalten alkalischer Bromlösung einigen Ketongruppen gegenüber. Haben wir es mit einem Methylketon zu tun, so wirkt diese Lösung auf die CH_3 -Gruppe oxydierend, wobei Chloroform und die um ein C-Atom ärmere Säure entsteht; so haben wir beim Methylonylketon (Rautenöl) folgende Reaktion: $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COCH}_3 + 3\text{NaBrO} = \text{C}_9\text{H}_{19}\text{COONa} + \text{CHBr}_3 + 2\text{NaOH}$. Ähnlich wie Methylketone verhalten sich natürlich auch Methylketosäuren, nur muß in diesem Falle eine Dikarbonsäure entstehen, so bildet sich z. B. aus der α -Tanacetonketosäure die Tanacetondikarbonsäure vom Schmp. 143° . — Anders verhält sich eine zweite Gruppe von Ketonen, welche die Ketogruppe im Kern haben; auch hier findet Oxydation statt, indem auch in diesem Falle die der CO-Gruppe benachbart stehenden Wasserstoffatome sich besonders reaktionsfähig erweisen. Wir müssen hierbei aber im Auge behalten, daß neben der CO-Gruppe im Kern zwei Kohlenstoffatome stehen, so daß die Reaktion demnach häufig in zweifachem Sinne verlaufen kann; allerdings pflegt, wenn eine CH_2 - oder CHCH_3 -Gruppe vorliegt, häufig die erstere Gruppe bevorzugt zu sein. SEMMLER konnte aus dem Sabinenketon $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ durch Behandeln mit alkalischer Bromlösung glatt Tanacetondikarbonsäure Schmp. 143° erhalten nach der Reaktion $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O} + 3\text{NaBrO} = \text{C}_9\text{H}_{12}\text{Na}_2\text{O}_4 + 2\text{HBr} + \text{NaBr}$, so daß demnach, um die Bromwasserstoffsäure zu binden, in stark alkalischer Lösung gearbeitet werden mußte. Als ferneres Beispiel mag das Tanaceton angeführt werden; dasselbe liefert wahrscheinlich Homotanacetondikarbonsäure vom Schmp. 147° , die SEMMLER auch aus dem Benzylidentanacetone durch Oxydation mit KMnO_4 erhielt; außerdem geht aber beim Tanacetone, da eine CHCH_3 -Gruppe benachbart steht, eine Reaktion parallel, wobei sich Bromoform abscheidet.

Die Eigenschaften der bei der Behandlung der Ketone oder Aldehyde mit den Sauerstoffsäuren der Halogene entstehenden Produkte sind natürlich verschieden nach ihrer chemischen Natur, da wir es mit Keto-chlorhydrinen, Säurechlorhydrinen, Monokarbonsäuren oder Dikarbonsäuren usw. zu tun haben können.

Einwirkung der zweiwertigen Elemente und ihrer Derivate auf Aldehyde und Ketone. Gewöhnlicher Sauerstoff O_2 oxydiert Aldehyde an der Luft zu Säuren; diese Reaktion verläuft in der Zeit äußerst verschieden je nach der Natur des Aldehyds; besonders leicht werden Aldehyde oxydiert, welche die COH-Gruppe an einen Kern direkt gebunden haben; ich erinnere an die cyclisch-hydrierten Aldehyde Cyklocitral, Kampfenilaldehyd, ferner an den Aldehyd, den Schimmel u. Co. aus dem Wasserfenchelöl darstellten; diese Aldehyde oxydieren sich so leicht, das mehrstündiges Liegen an der Luft genügt, um sie teilweise vollständig in schön

kristallisierende Säuren übergehen zu lassen. Ich erinnere ferner an die Benzolderivate Benzaldehyd, Anisaldehyd usw. Auch diese oxydieren sich leicht an der Luft z. B. in schlecht verschlossenen Flaschen zu den Säuren. Auch Zimtaldehyd oxydiert sich alsbald zu Zimtsäure. Hat man es deshalb mit einem Aldehyd zu tun, so muß man den Sauerstoff der Luft sorgfältig fernhalten, um zu verhindern, daß die Oxydation stattfindet. Ketone sind dem Sauerstoff der Luft gegenüber beständiger.

Anders verhalten sich Aldehyde und Ketone Ozon gegenüber, indem sich letzteres als ein äußerst energisches Oxydationsmittel erweist. Aldehyde werden dadurch viel leichter oxydiert als von Sauerstoff, ebenso Ketone, auch vorhandene doppelte Bindungen werden von Ozon, wie bei den Kohlenwasserstoffen, Alkoholen usw. erwähnt ist, angegriffen; vgl. Versuche von HARRIES über das Carvon.

Was das Verhalten gegen Schwefel betrifft, so kann unter Umständen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt werden.

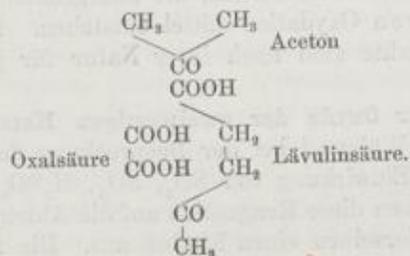
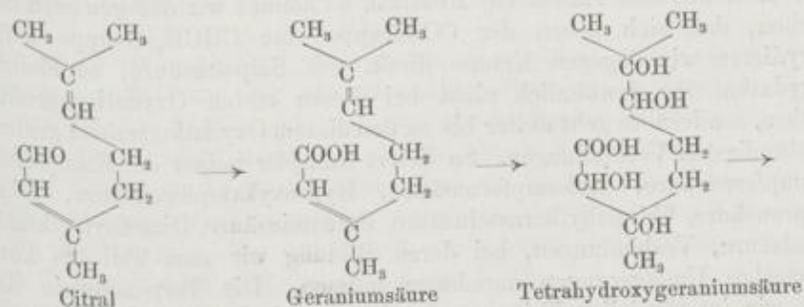
Einwirkung von Wasser und Schwefelwasserstoff auf Aldehyde und Ketone. Wasser lagert sich an die Aldehyde und Ketone nicht direkt an, sondern zu diesem Zweck scheint man anorganische oder organische Säuren usw. anwenden zu müssen, auch Alkalien bewirken bei höherer Temperatur, wie wir sehen werden, Wasseranlagerung an Ketone. Sind die Ketone bicyklisch, so entstehen bei der Wasseranlagerung durch die Säure Ketoalkohole, man erhält z. B. aus dem Caron ein Ketoterpin, ebenso aus dem Pulegon einen Ketoalkohol. Manche Ketone lagern Wasser direkt an, wenn man sie damit im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. So läßt sich das Pulegon spalten in Aceton und β -Methylecyclohexanon nach der Gleichung: $C_{10}H_{16}O + H_2O = C_7H_{12}O + \begin{matrix} CH_3 \\ >CO \\ CH_3 \end{matrix}$, eine Spaltung, zu welcher nur Ketone (z. B. Kampferphoron usw.) fähig zu sein scheinen, welche neben der cyclischen CO-Gruppe eine semicyclische doppelte Bindung haben oder doch so konstituiert sind, daß ein derartig angeordnetes Molekül entstehen kann; hinzugefügte Säuren oder Alkalien beschleunigen natürlich diese Reaktion. Die übrigen Wasseranlagerungen durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien vgl. man bei diesen. Die Eigenschaften der entstehenden Produkte wechseln nach der Natur der letzteren.

Ein eigentümliches Verhalten zeigt Schwefelwasserstoff gewissen Ketonen gegenüber. An die Aldehyd- oder Ketogruppe direkt dürfte sich dieses Molekül nicht anlagern; dagegen reagiert es mit gewissen doppelten Bindungen, und zwar ist eine Addition nachgewiesen, wenn die CO-Gruppe im Kern steht und benachbart eine doppelte Bindung vorhanden ist. So konnte aus dem Carvon schon in sehr früher Zeit von VARRENTRAPPE 1849 durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff eine schön kristallisierende Verbindung erhalten werden, jedoch ist das Schwefelwasserstoff-Carvon nicht monomolekular, sondern bimolekular. Da sich das Carvon durch Alkalien oder Ammoniak beim Erwärmen hieraus abscheiden läßt, so eignet sich diese Verbindung besonders zur Reindarstellung des letzteren. Es gelang auf diese Weise zum ersten Male das

schwierig rein abzutrennende Carvon sowohl in seiner Rechts- wie Links-modifikation als absolut einheitliches Produkt zu erhalten. Ferner wurde von SEMMLER das Carvotanacetone mit Schwefelwasserstoff in Reaktion gebracht und daraus ein gut kristallisiertes Derivat erhalten; das Carvotanacetone läßt sich ansehen als ein Dihydrocarvon, welches die doppelte Bindung des Carvons in der Seitenkette hydriert enthält, dagegen die im Kern neben der CO-Gruppe befindliche noch intakt aufweist.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Aldehyde und Ketone.
 Wasserstoffsuperoxyd wirkt sowohl im freien Zustande, als auch in statu nascendi auf Aldehyde und Ketone ein. Im freien Zustande oxydiert es allerdings am leichtesten die Aldehyde, wobei Säuren entstehen; in statu nascendi dagegen, also beim Oxydieren schlechthin, werden auch Ketone angegriffen. Je nach dem Oxydationsmittel und je nach der verschiedenen Natur der Aldehyde und Ketone ergeben sich verschiedene Oxydationsprodukte. Gesättigte Aldehyde liefern bei gelinder Oxydation die zugehörigen Säuren; gesättigte Ketone liefern Spaltungsprodukte der Ketone, die sehr verschiedener Natur sein können. Liegen ungesättigte Aldehyde vor, so wird im allgemeinen zuerst die Aldehydgruppe angegriffen, aber gleichzeitig setzt die Oxydation an den doppelten Bindungen ein, wobei die Oxydation so weit gehen kann, daß das Molekül besonders an diesen Stellen gespalten wird; so erhält man aus dem Citral zuerst Geraniumsäure, alsdann durch Lösung der doppelten Bindungen Tetrahydroxygeraniumsäure, aus dieser hinwiederum durch weitere Oxydation Aceton, Lävulin- und Oxalsäure.

Folgende Formeln mögen diese Umsetzungen erläutern:

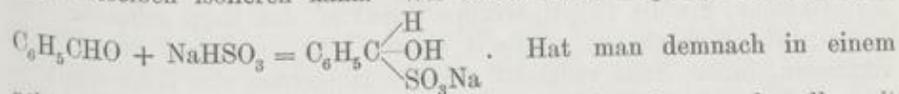


Ungesättigte Ketone werden je nach den Oxydationsmitteln verschieden oxydiert; Kaliumpermanganat legt zuerst die doppelten Bindungen durch Herantreten von zwei Hydroxylgruppen fest. Aus einfach ungesättigten Ketonen entstehen hierbei Ketoglykole; Dihydrocarvon $C_{10}H_{16}O$ liefert auf diese Weise ein Ketoglykol $C_{10}H_{18}O_3$. Dieses Ketoglykol wird nun weiter oxydiert am besten durch Bichromat und Schwefelsäure. TIEMANN und SEMMLER erhielten hierbei ein Methyldiketon, welches seinerseits durch weitere Oxydation in eine Ketomonokarbonsäure übergeführt werden konnte. Wir sehen, daß es sich auch bei der Oxydation der Aldehyde und Ketone empfiehlt zuerst mit Kaliumpermanganat zu oxydieren, alsdann mit Chromsäure weiter Sauerstoff zuzuführen und schließlich die Oxydation mit Salpetersäure zu Ende zu führen. Natürlich lassen sich auch hier keine allgemeinen Regeln aufstellen, da je nach dem vorliegenden Material andere Komplikationen eintreten können. Aber dieser Gang der Oxydation hat in sehr vielen Fällen brauchbare Resultate geliefert, da das indifferentere Kaliumpermanganat zuerst die doppelten Bindungen beseitigt, die am ehesten Anstoß zu Umlagerungen geben. Auf diese Weise wurde die Konstitution des Carvenons, des Dihydrocarvons, mit diesem jene des Carvons und Limonens, ferner die Konstitution des Pulegons, mit diesem jene des Menthons und Menthols aufgeklärt. Auch bei den gesättigten cyclischen Ketonen hat diese Methode vorzügliche Dienste geleistet, indem z. B. Tanaceton durch seine Oxydationsprodukte Einblick in die Anordnung seiner Atome gestattete. Erhält man bei der Oxydation eines Ketons eine Dikarbonsäure mit gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen, so muß das Keton cyclisch sein und neben der CO-Gruppe muß eine CH_2 -Gruppe stehen, wie z. B. im Sabinenketon und Kampfer. Erhält man eine Methylketosäure, wie z. B. aus dem Tanaceton, Menthon, so können wir den gewissen Schluß ziehen, daß sich neben der CO-Gruppe eine $CHCH_3$ -Gruppe befindet. Oxydieren wir dagegen Ketone direkt mit Salpetersäure, so bleibt die Oxydation für gewöhnlich nicht bei diesen ersten Oxydationsprodukten stehen, sondern sie geht weiter bis zu den diesem Oxydationsmittel gegenüber beständigsten Verbindungen. So liefert Kampfer neben der Kampfersäure, Kampforonsäure, Isokampforonsäure, Hydroxykampforonsäure, Dinitrokapronsäure, Trimethylbernsteinsäure, Bernsteinsäure, Dimethylmalonsäure, Oxalsäure, Verbindungen, bei deren Bildung wir zum Teil die kompliziertesten Umlagerungen annehmen müssen. Die Terpenchemie liefert, wie wir im speziellen Teil unter anderm auch bei den Oxydationen der Aldehyde und Ketone sehen werden, die allergrößten Umlagerungen, wie sie durch die sauren Oxydationsmittel entstehen. Die Eigenschaften der Oxydationsprodukte sind nach ihrer Natur für jeden einzelnen Fall verschieden.

Einwirkung der Oxyde der zweiwertigen Metalloide und der zugehörigen Säuren. Während bei der Besprechung der Kohlenwasserstoffe und Alkohole eine Einwirkung von SO_2 , SO_3 , H_2SO_3 , H_2SO_4 bzw. ihren Salzen zurücktrat, üben diese Reagentien auf die Aldehyd- bzw. Ketogruppe je nach der Natur derselben einen Einfluß aus. Die freien Säuren wirken

auf dieselben vielfach polymerisierend; ist jedoch eine doppelte Bindung vorhanden, so können Anlagerungen an dieselbe stattfinden, auch sind Ringsprengungen nicht ausgeschlossen (über Einwirkung der schwefligen Säure auf doppelte Bindungen s. KNOEVENAGEL, B. 37, 4038). Selbstverständlich haben auch hier die Umlagerungen statt, wie bei den Einwirkungen dieser Säuren auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Alkohole usw. auseinandergesetzt wurde; die Invertierbarkeit durch freie schweflige Säure gleicht häufig der sogleich zu besprechenden Schwefelsäure.

Von den Salzen der schwefligen Säure verdienen eine besondere Erwähnung die Bisulfite wegen ihrer Einwirkung auf die Aldehyd- oder Ketogruppe. Gemäß ihrer ungesättigten Natur reagieren die Aldehyd- bzw. Ketogruppe mit einer ganzen Anzahl von Molekülen, welche imstande sind sich leicht zu spalten und sich an die C=O-Gruppe anzulagern. Zu diesen Molekülen gehört auch das Natriumbisulfit, wie aus der allgemeinen organischen Chemie bekannt ist; diese Bisulfit-Doppelverbindungen sind neben den Ammoniak-Doppelverbindungen die ersten gewesen, durch welche man die Aldehyde in feste Verbindungen überführen und sie aus ihnen wieder abscheiden konnte. BERTAGNINI war es, der im Jahre 1853 die Fähigkeit des Bittermandelöls sich mit Bisulfit zu verbinden, entdeckte und alsbald feststellte, daß diese Eigenschaft allen denjenigen Verbindungen zukam, die aldehydische Natur hatten. Cuminaldehyd, Salicylaldehyd, Zimtaldehyd, Anisaldehyd usw. reinigte er auf diese Weise; auch weiterhin bis zur Gegenwart ist Natriumbisulfitlösung ein gutes Reagens auf Aldehyde geblieben, aus deren Doppelverbindungen man dieselben isolieren kann. Wir haben z. B. folgende Umsetzungen:



ätherischen Öl einen Aldehyd zu erwarten, so schüttelt man dasselbe mit gesättigter Bisulfitlösung, der man etwas Alkohol zusetzt (vgl. SEMMLER über Tanacetone [B. 25, 3343]). Aus der sich abscheidenden Bisulfitverbindung setzt man den Aldehyd durch Alkalilauge, durch Sodalösung oder durch verdünnte Säuren in Freiheit, indem man am besten durch das Ganze einen Wasserdampfstrom durchleitet, wobei sich der Aldehyd mit Wasserdämpfen verflüchtigt. Über den Zusatz von schwefliger Säure, welcher in neuerer Zeit empfohlen wird, vgl. WALLACH, A. 331, 331. Man muß jedoch die Anwendung von Säuren tunlichst vermeiden, wenn doppelte Bindung usw. vorhanden ist, da in diesem Falle Umlagerungen statthaben können; am besten dürfte sich alsdann die Verwendung von Soda empfehlen. Die Anlagerung des Bisulfits an Aldehyde und ev. Ketone gestaltet sich jedoch komplizierter, wenn doppelte Bindungen vorhanden sind. Alsdann lagert sich Bisulfit nicht nur an die Aldehydgruppe usw. an, sondern sie tritt auch in Reaktion mit der doppelten Bindung, indem sich an das eine Kohlenstoffatom H, an das andere SO_3Na anlagert. Die Art der Anlagerung, sowie die Leichtigkeit derselben ist aber von dem Wesen der doppelten Bindung abhängig, ob dieselbe benachbart der Aldehyd- bzw. Ketogruppe

ist oder weiter entfernt steht. Die frühesten Erfahrungen in dieser Hinsicht machte man beim Zimtaldehyd; aber erst beim Studium des Citrals und Citronellals sowie besonders in letzter Zeit durch KNOEVENAGEL sind diese Verhältnisse genauer untersucht und aufgeklärt worden. Gewöhnlich reagiert das Bisulfit zuerst mit der Aldehydgruppe, alsdann tritt die doppelte Bindung in Reaktion; wichtig sind diese Verbindungen deswegen, weil sie eventuell eine Isolierung des Aldehyds unmöglich machen; während sich nämlich aus der Natriumbisulfitverbindung, in der die Aldehydgruppe mit dem Bisulfit in Reaktion getreten ist, der Aldehyd durch Säuren oder Alkali leicht abscheiden läßt, gibt es z. B. beim Citral Anlagerungsprodukte des Bisulfits an die doppelte Bindung, aus denen selbst beim Kochen mit Alkalien eine Isolierung nicht mehr möglich ist. Es ist nicht unmöglich, daß Ringschlüsse hierbei eine Rolle spielen, so daß sich alsdann in der Nähe ev. kein leicht abspaltbarer Wasserstoff für die SO_3Na -Gruppe befindet, so daß das Natriumsalz einer wahren cyclischen Sulfonsäure vorliegt; aber auch in olefinischen Verbindungen können Modifikationen existieren, in denen die Abspaltung eines Bisulfitmoleküls wegen zu fest gebundenen Wasserstoffs nicht mehr vor sich geht.

Wie Bisulfit mit Aldehyden reagiert, so wirkt es auch auf einige Ketone ein, aber nur auf solche, welche eine Methylketogruppe enthalten und auf gewisse cyclische Ketone (vgl. spez. Teil). Derartige Bestandteile ätherischer Öle können mithin leicht durch diese Doppelverbindung hindurch von den andern getrennt werden. So wurde das Methylonylketon als Hauptbestandteil des Rautenöls in reinem Zustande abgeschieden. Jedoch nicht alle Methylketone reagieren mit Bisulfit; es lassen sich Methylketone, die die COCH_3 -Gruppe direkt an den Kern gebunden enthalten, wie Acetophenon, äußerst schwer oder gar nicht mit Bisulfit verbinden, indem dabei vielleicht sterische Hinderung eine Rolle spielt. — Wegen dieser Reaktionsfähigkeit der Aldehyde und gewisser Ketone bildet das Bisulfit kein diagnostisches Unterscheidungsmittel für Aldehyd und Keton, wohl aber ein vorzügliches Trennungsmittel dieser von anderen Bestandteilen.

Was die Einwirkung der Schwefelsäure im verdünnten und konzentrierten Zustande ihrer Salze, sowohl der sauren, als der neutralen anlangt, so ist zu bemerken, daß die Aldehyd- oder Ketogruppe als solche nur wenig angegriffen wird, daß hauptsächlich Kondensationen statthaben. Genau so wie Salzsäure z. B. Benzaldehyd mit Menthon zum Benzylidenmenthon verkuppelt, oder wie Kampfer mit salpetriger Säure aus Amylnitrit und Natriumäthylat Isonitrosokampfer liefert, wie ferner Kampfer, Äthylformiat und Natrium Oxymethylenkampfer ergibt, so kondensiert auch verdünnte Schwefelsäure Aldehyde und Ketone, wenn auch in schlechterer Ausbeute; man vergleiche hierüber die Einwirkung alkalischer Mittel auf Aldehyde und Ketone. Außer auf die Aldehyd- bzw. Ketogruppe wirkt aber die Schwefelsäure genau so wie auf Kohlenwasserstoffe und Alkohole invertierend; hier ist nicht nur der Übergang einer cyclischen Modifikation in die andere zu erwähnen, sondern hauptsächlich der Über-

gang der olefinischen Reihe in die cyklische. In ausgedehntem Maße sind diese Umlagerungen vielfach an der Citralreihe studiert worden; Citral selbst läßt sich schwer in einigermaßen guter Ausbeute in Cyklocitral überführen, aber Derivate desselben, wie die Citrylidenessigsäure usw. gehen leicht in cyklische Verbindungen über, aus denen sodann das Cyklocitral durch Abspaltung gewonnen werden kann. Die schwierige Umlagerung des Citrals selbst ist durch die kondensierende Wirkung der konzentrierten Säure auf die Aldehydgruppe bedingt; diese kondensierende Wirkung zeigen die olefinischen Ketone nicht sehr, so daß sich z. B. das Pseudoionon leichter in Ionon überführen läßt, ebenso geht hier die Reaktion von statten, wenn man von stickstoffhaltigen Derivaten dieses Ketons ausgeht. (TIEMANN und KRÜGER.)

Eigentümlich und einzig in ihrer Art gestaltet sich die Einwirkung der Schwefelsäure auf Citronellal. Fügt man nach TIEMANN und KRÜGER (B. 29, 926) Schwefelsäure zu Citronellaloxim, so findet eine Umlagerung in eine Base statt, welche MAHLA (B. 36, 484) als Oxamin anspricht, von welcher jedoch SEMMLER und ROEVER (vgl. Inauguraldissertation ROEVER, Greifswald 1905) wahrscheinlich gemacht haben, daß es ein Isoxazolidin ist. Zweifellos findet bei dieser Einwirkung der Schwefelsäure zunächst eine Umwandlung des olefinischen Citronellals in eine monocyclische Verbindung statt.

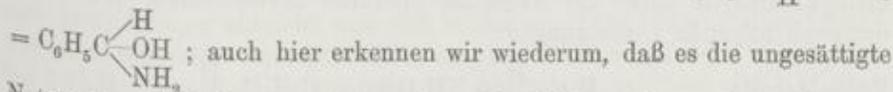
Es soll nicht übergangen werden, daß beständige Ketone, z. B. der Kampfer, mit konzentrierter Schwefelsäure Sulfonsäuren bilden; andererseits verhält sich wasserfreies Kupfersulfat beim Erhitzen mit verschiedenen Ketonen wie ein Oxydationsmittel; ferner wurde von ARMSTRONG und KIPPING beim Erwärmen des Kampfers mit Vitriolöl 4-Acetyl-1,2-Xylol und ein furonartiger Körper erhalten, während rauchende Schwefelsäure die Kampfersulfonsäure bildet. Gewissen Aldehyden kann durch Einwirkung von Schwefelsäure bzw. Kaliumbisulfat unter Ringschluß Wasser entzogen werden; so erhielt SEMMLER durch Einwirkung von KHSO_4 bzw. Säuren auf Citral Cymol. Auch Umlagerungen können durch Säuren von geeigneter Konzentration bei gewissen bicyklischen Ketonen bewirkt werden, indem ungesättigte Ketone entstehen; aus dem bicyklischen Kampfer, besonders über das Kampferdichlorid kann durch konzentriertere Schwefelsäure nach BREDT das ungesättigte Carvenon in guter Ausbeute hergestellt werden. Eine ebenso interessante Invertierung ist von WALLACH mit dem Thujon vorgenommen worden. Erwärmt man dieses bicyklische gesättigte Keton $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ mit verdünnter Schwefelsäure, so findet Umlagerung statt in das ungesättigte isomere Isothujon, von welchem SEMMLER nachwies, daß es einen Fünfring enthält, in welchem sich eine doppelte Bindung neben der CO-Gruppe befindet. Auch das bicyklische Fenchon liefert mit hochprozentiger Schwefelsäure vielfache Umlagerungen.

Ferner müssen Ringschlüsse erwähnt werden, die bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf gewisse Ketone stattfinden, wobei die

Ketogruppe das Sauerstoffatom für die Wasserbildung liefert; es handelt sich hierbei in erster Linie ebenfalls um ungesättigte Ketone. WALLACH erhielt durch trockne Destillation der Cineolsäure ein Keton $C_9H_{14}O$, welches ungesättigt ist. Dieses Keton läßt sich durch Zinkchlorid oder auch Schwefelsäure unter Wasserabspaltung in C_8H_{12} überführen, einen Kohlenwasserstoff, der als Dihydrometaxylol erkannt wurde. Ebenso wurde aus der Tanacetonketosäure $C_{10}H_{16}O_3$ durch Destillation ein ungesättigtes Keton $C_9H_{14}O$ erhalten, welches sich durch wasserentziehende Mittel, auch durch Schwefelsäure, in ein hydriertes Trimethylbenzol überführen läßt. — Im allgemeinen kann man sagen, daß die durch Schwefelsäure hervorgerufenen Invertierungen analog jenen verlaufen, die durch Erhitzen erhalten werden; so läßt sich Pinen durch Erhitzen in *i*-Limonen überführen, ebenso durch verdünnte Schwefelsäure; anders liegen die Verhältnisse bei vielen Ketonen und Ketosäuren. Tanaceton liefert durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr Carvotanacetone, wohingegen, wie wir sahen, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure der Fünfring des Isothujons gebildet wird. α -Tanacetonketosäure geht durch Erhitzen in die ungesättigte β -Tanacetonketosäure über, wohingegen beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Überführung in das gesättigte Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$ vom Schmp. 63° stattfindet. Eigentümlich gestaltet sich die Einwirkung der Schwefelsäure auf das hydroxylierte Tanacetonketon $C_9H_{14}O$, welches soeben erwähnt wurde. Oxydiert man nach SEMMLER dieses Keton mit 1 Atom O (aus Kaliumpermanganat), so entsteht ein Ketoglykol, aus welchem in guter Ausbeute unter Wasserabspaltung durch Schwefelsäure ein Dioxyd gebildet wird. Alle diese angeführten Beispiele mögen zeigen, wie mannigfaltig die Einwirkung der Schwefelsäure auf Ketone sich gestaltet, namentlich wenn Invertierungen dabei eine Rolle spielen. Alle Invertierungen der Ketone mit verdünnter Schwefelsäure scheinen auch wie die Invertierungen der Terpene bis zu demjenigen Produkt zu verlaufen, welches von dem betreffenden System dieser Säure gegenüber die stabilste Form ist; haben wir es deshalb mit Verbindungen $C_{10}H_{16}O$ zu tun, so bildet sich in vielen Fällen das beständige Carvenon, in dem das Carbonyl neben der CH_3 -Gruppe steht; so beobachten wir die Bildung dieses Ketons bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Kampfer $C_{15}H_{22}O$, auf Dihydrocarvon $C_{10}H_{16}O$, auf Caron $C_{10}H_{16}O$; nicht jedoch bildet sich aus dem Tanacetone $C_{10}H_{16}O$ dieses Keton, woraus man schließen kann, daß nicht das Kohlenstoffatom 8 an der Dreiringbildung, wie KONDAKOW annimmt, beteiligt ist, denn sonst müßte ebenso wie aus dem hydroxylierten Terpeneol $C_{10}H_{18}O_3$ auch aus dem Tanacetone Carvenon entstehen und nicht Isothujon. — Steht die CO-Gruppe neben der C_8H_7 -Gruppe, so scheint die beständigste Form für den ungesättigten Typus $C_{10}H_{16}O$ das Menthenon zu sein, in welchem die doppelte Bindung im Ringe benachbart der CO-Gruppe zwischen C_4 und C_5 steht.

Einwirkung der dreiwertigen Metalloide Stickstoff, Phosphor usw.
Im freien Zustande wirken die dreiwertigen Metalloide auf die Aldehyde und Ketone ebensowenig ein wie auf die Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

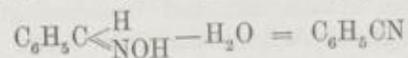
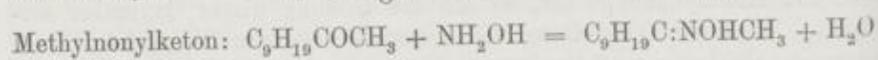
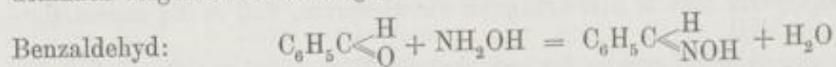
Einwirkung von Ammoniak auf die Aldehyde und Ketone. Während eine Wechselwirkung zwischen Ammoniak einerseits und Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen andererseits sich nicht konstatieren läßt — auch doppelte Bindungen und bicyklische Verbindungen scheinen sich indifferent zu verhalten — lassen sich Aldehyde und Ketone mit diesem Reagens verkuppeln, allerdings in irgendwie bemerkenswertem Grade auch nur die erste Gruppe. Die Verbindungen des Ammoniaks mit den Aldehyden gehören zu den am längsten bekannten Verbindungen dieser Gruppe; so ließ man auf den Acetaldehyd alsbald nach seiner Entdeckung durch DOEBEREINER Ammoniak einwirken. Nicht lange darauf wurden die gut kristallisierenden Verbindungen der Aldehydammoniake aus Benzaldehyd, Cuminaldehyd, Zimtaldehyd usw. gewonnen. Die Reaktion verläuft z. B. beim Benzaldehyd nach der Gleichung: $C_6H_5C \begin{smallmatrix} O \\ \parallel \\ H \end{smallmatrix} + NH_3$



Natur der Aldehydgruppe ist, welche die Bildung dieser Oxyamine verursacht. Zu ihrer Darstellung sei bemerkt, daß man die Aldehyde am besten in absolutem Äther löst und trocknes Ammoniakgas einleitet; alsbald fallen die Aldehyd-Ammoniake in schön kristallinischer Form aus. Die Verbindungen der Aldehyd-Ammoniake sind nicht sehr beständig, sondern zersetzen sich alsbald schon mit Wasser. Am besten vereinigen sich die aromatischen Aldehyde mit Ammoniak zu festen Verbindungen; weniger von Bedeutung sind die Derivate der olefinischen Aldehyde Citronellal und Citral. — Ketone der ätherischen Öle reagieren bekanntlich mit Ammoniak im allgemeinen nur selten unter Bildung charakteristischer Verbindungen; doch das in manchen ätherischen Ölen sich findende Aceton gibt mit Ammoniak eine Reaktion unter Bildung von Diacetonamin bzw. Triacetonamin. Weder auf die doppelten Bindungen der Aldehyde, noch auf jene der Ketone scheint Ammoniak von Wirkung zu sein. — Angeführt muß noch werden die Einwirkung des Ammoniaks auf γ -Diketone, bei der sich Pyrrolderivate bilden; so konnte SEMMLER das aus der β -Tanacetondikarbonsäure gewonnene Diketon beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohr in α , α -Methylisopropyl-Pyrrol überführen.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Aldehyde bzw. Ketone. Während es nur sehr schlecht gelingt Aldehyde und Ketone mit Ammoniak in der Weise zur Reaktion zu bringen, daß unter Wasseraustritt zwischen CO und NH_3 ein Imin gebildet wird, gelingt eine derartige Abspaltung bei Innehaltung gewisser Bedingungen aus Aldehyd bzw. Keton mit Hydroxylamin; die hierbei entstehenden Verbindungen werden Oxime (Aldoxime, Ketoxime) genannt. Erst die Entdeckung des Hydroxylamins durch LOSSEN, alsdann die leichtere Gewinnung dieses Moleküls nach den Arbeiten anderer Forscher, schließlich das Studium der Einwirkung auf Aldehyde und Ketone im allgemeinen und ihre Anwendung im besonderen

auf ätherische Öle hat es bewirkt, daß wir von den achtziger Jahren an einen Einblick in die Konstitution vieler Verbindungen erhielten, die sich der Erforschung bis dahin widersetzt hatten. Als wichtigste Eigenschaft dieser Oxime müssen wir feststellen, daß wir vermittels derselben imstande sind aus Gemengen mit anderen Bestandteilen, wie sie in ätherischen Ölen vorliegen, die Aldehyde und Ketone zu isolieren. Als nächstwichtigste Eigenschaft der Oxime ist zu erwähnen, daß wir bei der Darstellung gewisser Derivate aus ihnen feststellen können, ob ein Aldehyd oder Keton vorliegt. Aldoxime geben mit Säuren bzw. Anhydriden derselben, namentlich Essigsäureanhydrid, in der Wärme behandelt unter Wasserabspaltung Nitrile, Ketoxime hingegen bilden unter denselben Bedingungen die Ketone zurück bzw. führen zu acetylierten Estern; auf diese Weise können wir also Ketone rein darstellen, während es nicht gelingt Aldehyde durch die Aldoxime hindurch abzuscheiden. Wir haben demnach folgende Umsetzungen:



Im letzteren Falle wirkt die Säure wasseranlagernd, indem sie selbst sich mit dem Hydroxylamin zum Salz verbindet. Haben wir es mit cyclischen Ketonen zu tun, so verhalten sich dieselben im allgemeinen analog den olefinischen; so wird aus Menthonoxim Menthon regeneriert. Merkwürdigerweise verhält sich nun das erste cyclische Keton der ätherischen Öle, dessen Oxim man in den achtziger Jahren mittels Hydroxylamin darstellte, abweichend; man erhielt nämlich aus dem Kampferoxim durch Behandlung mit wasserspaltenden Mitteln ein Nitril. Gerade damals war die Frage, ob im Kampfer ein Keton oder Aldehyd vorliegt, noch nicht entschieden, so daß man mit Freuden die Gelegenheit diese Frage durch Darstellung des Oxims zu entscheiden ergriff. Aus der Tatsache nun, daß aus dem Kampferoxim ein Nitril entsteht, wurde von vielen der falsche Schluß gezogen, daß im Kampfermolekül ein Aldehyd vorliegt. Erst allmählich wurde durch Heranziehen anderer Eigenschaften des Kampfers die Frage entschieden, daß der Kampfer in der Tat als Keton anzusehen ist. Ist dies aber der Fall, dann erleidet die Regel, daß Ketoxime mit wasserentziehenden Mitteln die Ketone regenerieren oder acyliert werden, Ausnahmen; im Laufe der Zeit hat sich nun herausgestellt, daß gewisse bicyclische wie auch monocyclische Systeme befähigt sind, unter Wasserabspaltung Ringsprengung zu erleiden, wobei eine doppelte Bindung geschaffen wird. Was den Mechanismus der Reaktion anlangt, so ist es nicht ausgeschlossen, daß wir intermediär eine BECKMANNsche Umlagerung haben, wie sie von diesem Forscher an cyclischen Körpern

zuerst beim Menthon beobachtet und interpretiert, alsdann von WALLACH in vielen Fällen bestätigt wurde.

Bei der Darstellung der Oxime richtet sich die Menge des anzuwendenden salzsauren Hydroxylamins einmal nach der Menge des Aldehyds oder Ketons, sodann danach, ob ungesättigte oder gesättigte Verbindungen vorliegen, welche, wie wir sehen werden, sich verschieden voneinander verhalten. Am besten verfährt man so, daß man, um die einfachen Oxime darzustellen, auf ein Molekül Aldehyd oder Keton etwas mehr als ein Molekül salzsaures Hydroxylamin und die berechnete Menge kohlensaures Natrium verwendet. Man löst sowohl das salzsaure Hydroxylamin als auch Natriumkarbonat in wenig Wasser und setzt unter Umschütteln diese wäßrige Lösung zu dem mit etwas Alkohol gemischten ätherischen Öl; findet nicht klare Lösung des Ganzen statt, bleibt die Mischung trübe, so setzt man so lange Alkohol unter Umschütteln zu, bis eine klare Lösung entsteht und sich höchstens etwas Chlornatrium kristallinisch ausscheidet. Alsdann läßt man 24 Stunden auf dem Wasserbade bei 50—60° stehen. Die Bildung von Aldoximen vollzieht sich auf diese Weise fast momentan, die Bildung von Ketoximen dagegen verläuft meist nicht so schnell, sondern man ist sogar häufig gezwungen, längere Zeit zu kochen (vgl. Darstellung des Kampferoxims); man beschleunigt alsdann die Oximbildung unter Umständen, indem man anstatt der Soda freies Alkali im Überschuß zusetzt. Als man anfangs die Aldehyde und Ketone untersuchte, erhielt man stets Oxime von normaler Zusammensetzung; erst BECKMANN (1891) stieß bei der Untersuchung des Pulegons auf ein Oxim, welches ein Molekül Wasser mehr enthielt, als seine Bruttoformel erforderte. Man hatte im Pulegon eine doppelte Bindung festgestellt; verschiedene Forscher nahmen an, daß eventuell an diese eine Anlagerung von Wasser stattgefunden haben könnte. Alsbald mehrten sich die Beispiele über wasserhaltige Oxime; dazu kam, daß gewisse ungesättigte Ketone nicht mit einem Molekül, sondern mit zwei Molekülen Hydroxylamin in Reaktion traten, und daß alsdann das eine Hydroxylaminmolekül sich mit Wasser angelagert hatte. So erhielt WALLACH vom Carvenon ein Dioxim usw. HARRIES klärte mit seinen Schülern diese scheinbar anormale Reaktion des Hydroxylamins auf. Zunächst ergab sich, daß nur ungesättigte Ketone unter vermeintlicher Wasseraulagerung mit Hydroxylamin reagierten; hierbei findet nun, wenn ein Molekül Hydroxylamin mit einem ungesättigten Keton in Reaktion tritt, nicht Umsetzung mit der Ketogruppe statt, sondern es reagiert das Hydroxylaminmolekül mit der doppelten Bindung in der Weise, daß es sich in NHOH und H spaltet und diese seine Elemente an die doppelte Bindung anlagert.

Betrachten wir diese Reaktion an dem einfachen Beispiel des Mesityloxyds, so haben wir folgende Umsetzung $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCOCH}_3 + \text{NH}_2\text{OH}$



Es entsteht demnach ein Ketooxamin, welches noch die Eigenschaften eines Ketons besitzt, aber auch durch alle Reaktionen der Oxamine sich auszeichnet; zunächst erkennen wir,

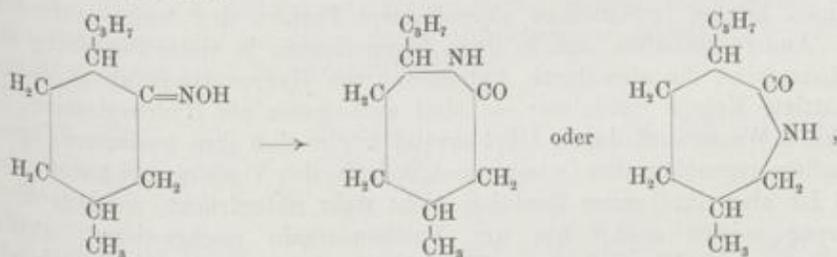
daß ein derartiges Produkt dieselbe Zusammensetzung hat wie ein Oxim + H₂O. Mit einem zweiten Molekül Hydroxylamin reagiert nun dieses Oxamin, indem ein normales Oxim gebildet wird; so haben wir an dem eben erwähnten Oxamin folgende Reaktionen:

$$(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{NHOH} \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_2\text{COCH}_3 + \text{NH}_2\text{OH} = (\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{NHOH} \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_2\text{C:NOHCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

Diese Verbindungen bezeichnet man fälschlicherweise als Dioxime, obwohl es eigentlich Oxaminoxime sind. Diese letzteren sind also gleichzeitig Oxamine und Oxime und zeigen auch beide Eigenschaften. Was zunächst die Bildung der Oxamine betrifft, so dürfte, wenn man freies Hydroxylamin, wie ich oben bei der Oximdarstellung angegeben habe, in wäßriger Lösung zu einer mit Alkohol verdünnten Lösung des ungesättigten Ketons hinzusetzt, in erster Linie sich das Oxamin bilden, d. h. es reagiert zuerst ein Molekül Hydroxylamin mit der neben der CO-Gruppe befindlichen doppelten Bindung; so läßt sich wenigstens aus Pulegon in sehr guter Ausbeute das Oxamin erhalten. Es scheint aber, daß eine derartige semicyklische Bindung neben einer CO-Gruppe etwas anders reagiert, als wenn die doppelte Bindung cyclisch ist wie im Carvon, Menthenon. Unter Umständen erhält man hier nämlich zuerst das normale Oxim, alsdann das sog. Dioxim und in wenig reiner Ausbeute das Oxamin; hieraus folgt, daß man für die Darstellung dieser drei Gruppen von Verbindungen, des normalen Oxims, des Oxamins sowie des sog. Dioxims für jedes α -, β - ungesättigte Keton auf die sonstigen Konstitutionsbedingungen des Moleküls Rücksicht nehmen muß; man vgl. hierüber die einzelnen Ketone selbst. Wahrscheinlich sind bei cyclischen doppelten Bindungen sterische Verhältnisse der Grund, warum sich hierbei nicht zuerst quantitativ die Oxamine bilden.

Von den Eigenschaften dieser drei Gruppen von Verbindungen ist für die Oxime folgendes zu erwähnen: sie lassen sich auffassen als salpetrige Säure, in der O ersetzt ist durch die doppelte Bindung eines zweiwertigen Kohlenstoffradikals, oder auch als ein Imin, in welchem die beiden Stickstoffvalenzen ebenfalls an ein Kohlenstoffatom gebunden sind und in dem das H-Atom durch die Hydroxylgruppe ersetzt ist. Aus diesen Auffassungen erklären sich die Eigenschaften der Oxime. Einmal sind sie Säuren, alsdann aber auch Basen, so daß sie sich mit verdünnten Säuren verbinden, aber auch an Alkalien gehen; selbstverständlich ist die saure oder alkalische Natur je nach der sonstigen Beschaffenheit des Moleküls verschieden. Im allgemeinen tritt die basische Natur mehr hervor als die saure, denn es müssen schon konzentrierte Alkalien angewendet werden, um Oxime in Lösung zu bringen, dagegen lassen sich Oxime schon vielfach mit verdünnten Säuren einer ätherischen Lösung entziehen, andererseits ist die saure Eigenschaft der Oxime so schwach, daß man aus der alkalischen Lösung durch Einleiten von CO₂ die Oxime wieder ausfällen kann. Alle diese Eigenschaften zusammen genommen setzen uns in den Stand die Aldehyde und Ketone von anderen Bestandteilen der ätherischen Öle zu trennen. Wir führen anwesende

Vertreter dieser Gruppen in die Oxime über, lösen das Gemisch des entstandenen Oxims und derjenigen Anteile des Öles, die nicht mit Hydroxylamin reagiert haben, in Äther und ziehen die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure aus. Aus dieser sauren Lösung können wir, wenn es sich um Ketoxime handelt, wie wir oben erwähnten, die Ketone regenerieren. — Als fernere Eigenschaft der Oxime müssen wir ihre Umlagerungsfähigkeit betrachten; zunächst ist noch hervorzuheben, daß wir bei den Oximen verschiedener Bestandteile der ätherischen Öle physikalische Isomerien beobachten werden, welche den Erscheinungen in der übrigen organischen Chemie analog sind. Behandelt man die Aldoxime mit Phosphor-pentachlorid, starken Säuren usw., so bewirkt man Umlagerungen, wie sie BECKMANN am Benzaldoxim usw. festgestellt hat; so entsteht z. B. aus Benzaldoxim das Amid der Benzoesäure. Auch die Ketoxime erleiden Umlagerungen; so bildet sich aus dem Oxim des Acetophenons das Acetanilid. Ganz eigentümlich gestalten sich die Umlagerungen bei den cyclischen Ketonen; bereits oben wurde das Beispiel des Menthonoxims erwähnt. BECKMANN deutete diese Umlagerung schon richtig in der Weise, daß er annahm, es finde Spaltung zwischen zwei benachbarten C-Atomen statt, Zwischenschiebung der NH-Gruppe, während O an C geht, so daß auf diese Weise cyclische Ketoimine entstehen, eine Umsetzung, die ganz analog jener beim Acetophenon ist. Wir haben also beim Menthonoxim folgende Reaktionen:



indem die NH-Gruppe sich in zweifachem Sinne einschieben kann. WALLACH hat in der Folgezeit eine ganze Anzahl derartiger Umlagerungen vorgenommen und diese Auffassungsweise ganz besonders erhärtet; man bezeichnete alsbald diese isomeren Produkte als Isoxime. Als bald wurde aber erkannt, daß ihre basische Natur außerordentlich gegenüber den Oximen hervortritt, und daß sie ganz andere Eigenschaften als die Oxime besitzen. Zunächst ist es unmöglich aus ihnen die Ketone zu regenerieren; ferner gelang es aus den zahlreich dargestellten Isoximen des Menthons, Dihydrocarvons, Tanacetons, Isothujons usw. durch Reduktion mit Alkohol und Natrium zahlreiche weitere Basen zu erhalten; es lassen sich die Isoxime bis zu den cyclischen Iminen reduzieren, daneben entstehen natürlich Amidosäuren, Alkamine usw.; man erkennt, daß man aus Cyklopentanonen auf diese Weise zu Piperidonen, aus Cyklohexanonen zu siebengliedrigen Ringen usw. gelangen kann. Ferner kommt man zu einer anderen interessanten Reaktion durch Wasserabspaltung aus den

Ketoximen bzw. Isoximen: es lassen sich nämlich olefinische Nitrile ungesättigter Natur aus diesen cyclischen Verbindungen erhalten; die Reaktion ist ohne weiteres klar, wenn wir obige Formel des Menthonoxims betrachten, wobei selbstverständlich die Wasserentziehung verschiedentlich erfolgen kann. Auf diese Weise ist von WALLACH durch weitere Reduktion dieses Nitrils ein olefinisches Amin, aus diesem ein Alkohol $C_{10}H_{20}O$ erhalten worden, der mit dem Citronellol isomer ist. Diese Andeutungen mögen genügen, um zu zeigen, wie vielgestaltig gerade diese Umlagerung der Oxime ist. Die einzelnen Ketone werden alle Umsetzungen bringen.

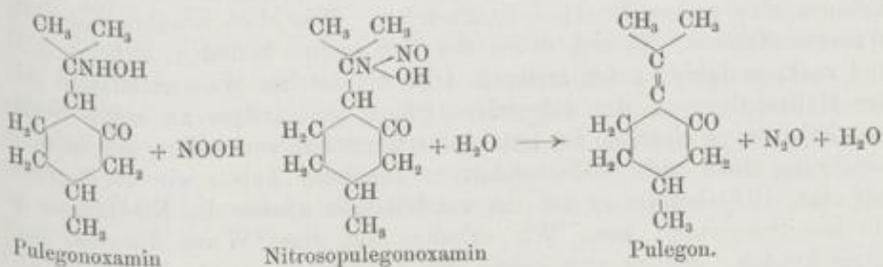
Als weitere wichtige Reaktion der Aldoxime und Ketoxime muß ihre Reduzierbarkeit erwähnt werden; sie lassen sich sowohl in saurer als auch in neutraler Lösung durch Wasserstoffaddition in Amine überführen; als erstes Reduktionsprodukt müssen dabei Oxamine entstehen, welche aber selbst leicht reduzierbar sind. Besonders glatt geht die Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol, so daß wir vom Keton aus zum zugehörigen Amin am bequemsten auf diese Weise gelangen. Solche Oxime, die neben der CNOH-Gruppe eine doppelte Bindung enthalten, lassen sich ganz hydrieren, d. h. die doppelte Bindung lagert ebenfalls Wasserstoff an; da wir es hierbei wie bei den α -, β -ungesättigten Ketonen mit einem konjugierten System von doppelten Bindungen zu tun haben, so verläuft auch der Mechanismus der Reaktion ganz analog, indem zunächst endständig Wasserstoff addiert wird usw. Bei cyclischen Ketoximen können hierbei verschiedene stereoisomere Formen der Amine auftreten.

Anders verhalten sich in ihren Eigenschaften in vieler Beziehung die Ketooxamine, die also durch Anlagerung von Hydroxylamin an α -, β -ungesättigte Ketone entstehen; sie sind aufzufassen als Hydroxylamine, in welchen Wasserstoff durch Alkyl ersetzt ist, so daß ihre basischen Eigenschaften gegenüber den Oximen noch mehr in den Vordergrund treten; dabei ist aber ihre saure Reaktion nicht ganz unterdrückt, sondern diese Körper zeigen noch, wie am Pulegonoxamin nachgewiesen wurde, deutlich saure Eigenschaften, die wohl durch die in der Nähe stehende CO-Gruppe bedingt sein dürften. Was zunächst die Orientierung bei der Anlagerung der NHOH-Gruppe anlangt, so scheint diese in die β -Stellung zur CO-Gruppe zu treten; allerdings dürfte diese Orientierung unter Umständen auch von anderen Eigenschaften des Moleküls abhängig sein. Diese Ketooxamine lassen sich nun zu Alkaminen reduzieren, indem einerseits die NHOH-Gruppe zu Amin, die CO-Gruppe zu CHOH hydrogenisiert wird. Vergleichen wir dagegen die Einwirkung von Säuren auf diese Ketooxamine, so erweisen sie sich bedeutend beständiger gegen diese Mittel als die Oxime. Während letztere mit verdünnten Säuren sich in Ketone und Hydroxylamin spalten, zeigen sich die Ketooxamine diesem Reagens gegenüber beständiger, so daß man eine Zeitlang glaubte diese beiden Körperklassen hierdurch unterscheiden zu können. SEMMLER wies jedoch am Pulegonoxamin nach, daß mit Salzsäure sich aus diesem Molekül ebenfalls Wasser abspalten läßt, aber in der Weise, daß das Hydroxyl der Oxamingruppe mit einem Wasserstoffatom, welches der CO-Gruppe benach-

bart steht, austritt. Es entstehen hierbei Ketobasen, die mit den in der Natur vorkommenden Alkaloidbasen die größte Ähnlichkeit zeigen. Über ihre weiteren Eigenschaften vergleiche man im speziellen Teil.

Unterscheiden sich die Ketooxamine von den Oximen schon durch diese Fähigkeit Wasser abzuspalten, so tun sie dies auch besonders hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Oxydation. Es lassen sich nämlich die Oxamine durch schwache Oxydationsmittel, wie Quecksilberoxyd, sehr verdünnte Salpetersäure usw., in Nitrosoverbindungen überführen, d. h. die NHOH-Gruppe wird zur NO-Gruppe oxydiert. War nun ursprünglich die NHOH-Gruppe an ein tertiäres C-Atom gebunden, wie im Pulegon, so erhält man eine wahre Nitrosoverbindung, die sich durch ihre blaue Färbung auszeichnet. Stand dagegen die NHOH-Gruppe an einer CH-Gruppe, so lagert sich die NO-Gruppe natürlich sofort in die NOH-Gruppe um und wir erhalten Oxime. Auf diese Weise lassen sich aus dem Auftreten der einen oder andern Verbindung durch Oxydation auf die ursprüngliche Konstitution des Ketons, und zwar besonders auf die Bindungsverhältnisse der doppelten Bindung Schlüsse ziehen.

Hier muß noch die Reaktionsfähigkeit des an N gebundenen Wasserstoffatoms der NHOH-Gruppe erwähnt werden; dieses Wasserstoffatom läßt sich nämlich analog dem Wasserstoffatom eines sekundärenamins durch die Nitrosogruppe ersetzen; in der Tat sind ja auch die Oxamine gewissermaßen verwandt mit diesen Basen, nur daß an Stelle eines Alkyls in den Oxaminen die Hydroxylgruppe steht. Lassen wir demnach z. B. auf Pulegonoxamin salpetrige Säure einwirken, so erhalten wir Nitrosopulegonoxamin nach folgender Gleichung:



Diese Nitrosoverbindung ist aber eine Nitrosylsäure, wie wir sie von den Bis-Nitroschloriden bzw. Bis-Nitrosnitriten her kennen gelernt haben; sie sind wie jene wenig beständig und zerfallen leicht unter Bildung von N_2O und H_2O , während gleichzeitig das Keton regeneriert wird; diese Rückbildung des Ketons wird durch die Anwesenheit von Säuren usw. erleichtert. Die Eigenschaften der sog. Dioxime, d. h. der Oxaminooxime ergeben sich aus ihrer Doppelnatur als Oxamine und Oxime, jedoch derart, daß die entstehenden Verbindungen ebenfalls Säuren und Basen sind. Ihre ferneren Eigenschaften resultieren aus der übrigen Struktur des Moleküls, da auch hier besondere Verschiedenheiten zu existieren scheinen, je nach-

dem die doppelte Bindung cyclisch oder semicyclisch bzw. olefinisch war, so daß also auch die NHOH-Gruppe entweder im Ring oder außerhalb desselben steht. Gehört sie dem Ringe an, so scheint die NHOH-Gruppe in Gestalt von Hydroxylamin durch Säuren wiederum leicht abgespalten werden zu können, während im andern Falle die Abspaltung schwerer vor sich zu gehen scheint. Es sind dies analoge Erscheinungen wie bei der Wasserabspaltung; auch diese geht leichter vor sich, wenn das Hydroxyl im Kerne steht, besonders, wie wir wissen, an tertiärer Stelle. Im übrigen lassen sich die Dioxime wie die Oxime aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure abscheiden, ebenso gehen sie andererseits an verdünnte Säuren. Auch gegen Reduktionsmittel verhalten sie sich wie ihre einfachen Substituenten, da sie zu Aminen reduziert werden; es entstehen also hierbei Diamine (vgl. Pulegon und Carvon).

Die Trennung der gleichzeitig entstehenden Oxamine von den Oximen und Dioximen dürfte sich am besten so vornehmen lassen, daß man aus der ätherischen Lösung die Oxime und Dioxime mit starken Alkalien in zur völligen Bindung ungenügender Menge auszieht; hierbei gehen zuerst die Oxime in Lösung, die Oxamine bleiben im Äther; die Operation wiederholt man so lange, bis die Oxime entfernt sind. Oxime und Dioxime trennt man durch Auflösung in ungenügenden Mengen verdünnter Säuren; hierbei gehen natürlich die Dioxime zuerst in Lösung.

Einwirkung der Sauerstoffsäuren der dreiwertigen Metalloide bzw. ihrer Anhydride usw. auf Aldehyde und Ketone. Während diese Sauerstoffsäuren bei den Alkoholen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen usw. in der Weise wirken, daß zum Teil Esterbildung eintritt, haben wir bei den Ketonen eine andere Reaktion festzustellen. Wie oben erwähnt, sind die Wasserstoffatome, die sich neben der Ketogruppe befinden, äußerst labil und reaktionsfähig; unter anderem tritt ein solches Wasserstoffatom mit der Hydroxylgruppe der salpetrigen Säure aus, indem an seine Stelle eine NO-Gruppe eintritt. Ist nun ein tertiäres CH vorhanden, würde man wiederum einen wahren Nitrosokörper erhalten; haben wir es dagegen mit einer CH₂-Gruppe zu tun, so wandelt sich wieder die NO-Gruppe in die Isonitrosogruppe um. Wir erhalten auf diese Weise die sog. Isonitrosoketone. Stehen nun neben der CO-Gruppe sowohl eine CH₂- als eine CH-Gruppe, so könnten a priori zwei Verbindungen entstehen, eine Nitroso- und eine Isonitrosoverbindung. Es scheint aber die Regel zu sein, daß hierbei hauptsächlich das tertiäre H durch die NO-Gruppe ersetzt wird. Es hat sich aber auch in diesen Fällen nach den Untersuchungen v. BAEYERS gezeigt, daß wir es mit bimolekularen Verbindungen zu tun haben, indem also in statu nascendi während der Anlagerung der NO-Gruppe die eigentümliche Verschiebung zu dem Nitrosoester statt hat. Ganz analog sind nun aus diesen bimolekularen Körpern durch Einwirkung von Salzsäure unter Spaltung die Bis-Nitrosylsäuren erhalten worden unter gleichzeitiger Bildung von gechlorten Ketonen. So ist das Menthon, Dihydrocarvon, Tetrahydrocarvon, Caron usw. in Reaktion ge-

bracht worden. Über die weiteren Derivate aus diesen Nitrosylsäuren vergleiche man die einzelnen Ketone. — Zur Darstellung der Bisnitrosoketone geht man am besten aus von Äthylnitrit oder Isoamylnitrit und Salzsäure oder Natriumäthylat. Die einzelnen Ketone verhalten sich in dieser Beziehung verschieden. Selbstverständlich entstehen entweder direkt oder aus den Bisnitrosoverbindungen auch Mononitrosoverbindungen, welche, wie wir oben sahen, Ketooxime darstellen, wenn eine CH_2 -Gruppe in Reaktion getreten ist.

Was sodann die Einwirkung der Salpetersäure auf Ketone anlangt, so muß ihre Wirkung natürlich auf Ketone und Aldehyde, soweit sie nicht oxydierender Natur ist, auf Reaktionen beschränkt bleiben, bei denen HNO_3 mit Wasserstoff z. B. des Ketons so reagiert, daß Wasser austritt und für die H-Gruppe NO_2 eintritt, also Nitrokörper gebildet werden, oder aber es lagert sich Salpetersäure an etwa vorhandene doppelte Bindungen oder bicyclische Ringsysteme unter Esterbildung an. Die nitrierende Wirkung der Salpetersäure in der olefinischen bzw. in der cyclisch-hydrierten Reihe ist bekanntlich gering, da gewöhnlich statt ihrer Oxydationserscheinungen eintreten. Nichtsdestoweniger kennen wir namentlich bei vollständig hydrierten, also nicht gesättigten Verbindungen dieser Art, immerhin einige Nitroderivate; so ist Nitrokampfer bekannt, Nitromenthon usw.

Diese Nitroketone können leicht durch Reduktion in Alkamine übergeführt werden, indem gleichzeitig die NO_2 - und die Ketogruppe reduziert werden; gewöhnlich entstehen hierbei Orthoalkamine, da die Salpetersäure natürlich mit dem neben der CO-Gruppe befindlichen Wasserstoffatom, welches am beweglichsten ist, in Reaktion tritt. Im übrigen findet sonst die Nitrierung an tertiär gebundenen Wasserstoffatomen statt.

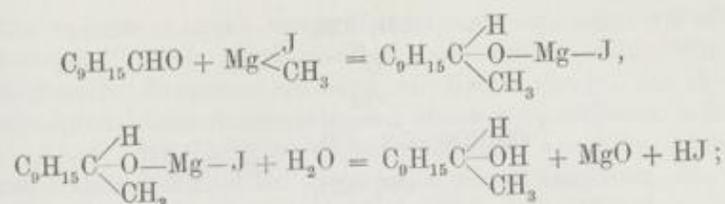
Während wir bei den Kohlenwasserstoffen und Alkoholen Anlagerungen der Anhydride N_2O_3 , N_2O_5 oder NOCl wiederholt beobachtet und auf diese Weise charakteristische Derivate erhalten konnten, spielt diese Reaktion bei den ungesättigten Ketonen und Aldehyden nicht eine so wichtige Rolle, wenn auch bei einzelnen Verbindungen dieser Art Anlagerungsprodukte bekannt sind.

Andererseits haben wir bei der Einwirkung der Phosphorsäure bzw. der phosphorigen Säure auf gewisse Aldehyde und Ketone, so auch bei Anwendung von P_2O_5 , Einwirkung festzustellen. Zunächst wirken diese Säuren bzw. ihre Anhydride wasserentziehend, so namentlich auf Aldehyde, zumal wenn Ringschluß dabei stattfinden kann. Aus dem Citral wird wie auch bei der Einwirkung anderer wasserentziehender Mittel unter Wasseraustritt Cymol erhalten. Citronellal $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ spaltet ebenfalls mit P_2O_5 Wasser ab, indem ein Terpen gebildet wird; aber gleichzeitig entsteht hierbei die Citronellalphosphorsäure $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{CH} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{matrix} \text{POOH}$, indem also die Aldehydgruppe als Orthoglykol reagiert und eine esterartige Verbindung mit der Phosphorsäure eingeht. — Auch auf gewisse Ketone

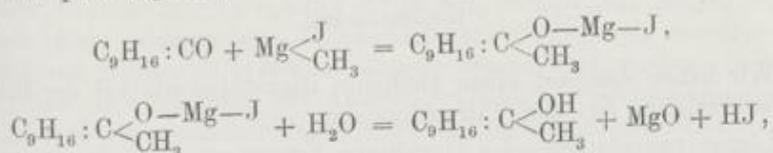
wirkt P_2O_5 , allerdings alsdann fast ausnahmslos wasserentziehend; in den frühesten Zeiten der organischen Chemie hat man sich dieses Mittels vielfach bedient. Besonders sind es die Kampferarten $C_{10}H_{16}O$, welche auf diese Weise unter Wasserabspaltung leidliche Ausbeuten an Cymol liefern. Unter diesen Kampferarten befinden sich auch viele Ketone wie Kampfer selbst, ferner Tanacetone usw. Gerade dieses Entstehen von Cymol aus genannten Molekülen veranlaßte die Annahme, daß in diesen Kampferarten dem Cymol analog konstituierte Moleküle vorliegen, vor allem Sechsringe mit paraständiger Methyl- und Isopropylgruppe. — Phosphorpentachlorid wirkt auf Ketone und Aldehyde wie auf Alkohole, indem das O durch Cl_2 ersetzt wird und Dichloride gebildet werden. Über additionelle Verbindungen der Phosphorsäure mit Ketonen (RAIKOW, KLAGES, v. BAEYER) vgl. spez. Teil.

Anlagerung von Kohlenstoff bzw. Kohlenstoffverbindungen an Ketone bzw. Aldehyde. Weder Kohlenstoff, noch CO , CO_2 , CS_2 oder COS lassen aus Ketonen oder Aldehyden charakteristische Verbindungen entstehen. Ebenso wenig entstehen mit den Halogensubstitutionsprodukten des Kohlenstoffs wie Chloroform, Chloral usw. wohlcharakterisierte Verbindungen.

Anlagerung von organischen Verbindungen an Ketone und Aldehyde. Auch Kohlenwasserstoffe reagieren nicht direkt mit Aldehyden oder Ketonen, dagegen gelingt es auf Umwegen Äthylgruppen an Kohlenstoff anzulagern, an welches das O-Atom gebunden ist, indem die freigewordene Valenz des O an H gekettet wird, so daß sich Alkylalkohole tertiärer Natur aus Ketonen bilden. Aldehyde sowohl wie Ketone reagieren nach dieser nach GRIGNARD benannten Methode; man verfährt folgendermaßen, indem man nur absolut trockene Lösungsmittel zur Anwendung bringt. Absolut trocknes Jodalkyl, z. B. Jodmethyl, wird zu absolut trockenem Äther, welcher sich in einem Kolben über trockenem Magnesiumspänen befindet, allmählich tropfenweise zugelassen; auf den Kolben ist ein Rückfußkühler aufgesetzt, welcher durch ein Chlorcalciumrohr gegen die Feuchtigkeit der Luft abgesperrt ist. Sind die Lösungsmittel nicht absolut trocken gewesen, oder befand sich noch an dem Magnesium Feuchtigkeit, oder kann von außen her Feuchtigkeit hinzutreten, so scheidet sich natürlich Magnesiumoxydhydrat usw. in Flocken ab, während sich im entgegengesetzten Falle glatt Magnesiumjodmethyl nach folgender Gleichung bildet: $Mg + CH_3J = Mg \left\langle \begin{matrix} J \\ CH_3 \end{matrix} \right.$. Man achte darauf, daß sich der Äther in großem Überschuß befinde, eventuell beschleunige man die Reaktion zum Schluß durch die Wärme der Hand bzw. gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade. Zu diesem Magnesiumjodmethyl läßt man nun den Aldehyd bzw. das Keton hinzufießen, ebenfalls absolut trocken. Nach beendeter Reaktion gießt man das Ganze in Wasser, fügt etwas Schwefelsäure hinzu und äthert aus; in den Äther geht alsdann der sekundäre oder tertiäre Alkohol. Wir haben beim Citral folgende Umsetzungen:



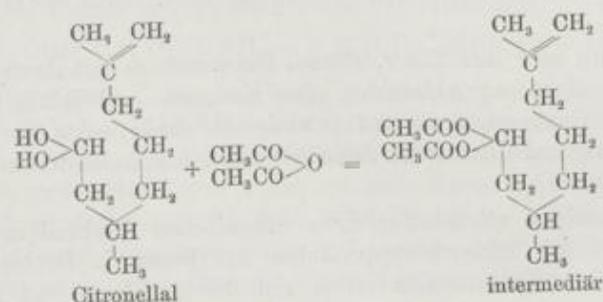
beim Kampfer folgende:

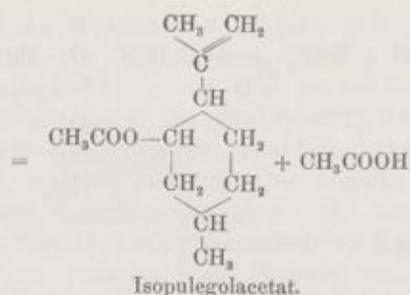


so daß demnach aus dem Aldehyd Citral ein sekundärer Alkohol entsteht, aus dem Keton Kampfer ein tertiärer. Im allgemeinen ist die Ausbeute bei der GRIGNARDSchen Reaktion sehr gut, nur ist bei Ketonen darauf zu achten, daß bei der Bildung von tertiären Alkoholen sehr leicht eine Wasserabspaltung aus diesen in statu nascendi statthat, so daß sich gleichzeitig ungesättigte Kohlenwasserstoffe bilden; dies geschieht namentlich leicht bei cyclischen Ketonen, bei denen demnach eine semicyclische Bindung entstehen kann. Man vergleiche hierüber z. B. beim Camphenilol usw.

Auch die Elemente der Alkohole lagern sich an Ketone oder Aldehyde nicht ohne weiteres an.

Was die Einwirkung der organischen Säuren betrifft, so verhalten sich dieselben der Aldehyd- und Ketogruppe gegenüber wie anorganische Säuren, ebenso die Anhydride; sie wirken vielfach wasserentziehend. So kann beim Kochen von Citral mit Essigsäureanhydrid Cymol erhalten werden. Eigentümlich gestaltet sich die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Citronellal, indem die CHO-Gruppe dieses Aldehyds als Glykol funktioniert und zunächst intermediär ein Diacetat bildet, welches seinerseits unter Ringschluß ein Molekül Essigsäure abspaltet, so daß nunmehr der Ester eines cyclischen Alkohols vorliegt, und zwar das Isopulegolacetat; es vollzieht sich folgende Reaktion:





Wir haben demnach einen ähnlichen Ringschluß wie bei der Bildung des Isoxazolidins aus dem Citronellaloxim.

Liegen ungesättigte oder bicyklische Ketone wie Tanaceton usw. vor, so können Sprengungen des einen Ringes sowie Verschiebungen der doppelten Bindung unter intermediärer Bildung von Ketoestern statthaben.

Ester, Phenole usw. vereinigen sich mit Aldehyden oder Ketonen zu wohl charakterisierten Verbindungen, wie z. B. Kampfer, Fenchon usw.

Von den stickstoffhaltigen Derivate organischer Verbindungen ist zunächst die Blausäure ein wichtiges Reagens auf Aldehyde und Ketone. In derselben Weise, wie sich Bisulfit und Ammoniak in ihre Elemente zerlegen lassen, wird Blausäure in CN und H gespalten, indem sich H an das O anlagert und die dadurch freiwerdende Valenz des Kohlenstoffatoms sich mit CN verbindet, so daß die sogenannten Cyanhydrine entstehen. Benzaldehyd reagiert nach folgender Gleichung: $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} + \text{CNH}$

$= \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CN} \end{array}$. Diese Cyanhydrine scheiden sich in den meisten Fällen als wohlcharakterisierte Verbindungen aus indifferenten Lösungsmitteln ab. Seit langer Zeit besitzen wir in der Blausäure demnach ein Mittel, um Ketone und Aldehyde von anderen Bestandteilen der ätherischen Öle zu trennen, ein Mittel, welches in seiner Anwendung um so mehr zu empfehlen ist, als die Blausäure im allgemeinen eine zu schwache Säure ist, um Invertierungen hervorzurufen. Allerdings ist es nicht leicht aus diesen Cyanhydrinen die Aldehyde oder Ketone zurückzugewinnen. Über die sonstigen Eigenschaften dieser Cyanhydrine ist zu erwähnen, daß man von ihnen aus durch Verseifung sehr leicht α -Oxysäuren gewinnen kann.

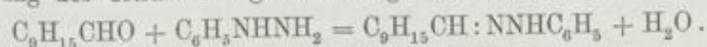
Cyansäure oder ihre Ester, ebenso Isocyansäure mit ihren Estern verkuppeln sich nicht mit Aldehyden oder Ketonen. — Wichtig ist die Einwirkung von Cyanessigsäure auf gewisse Aldehyde; so z. B. konnte aus Cyanessigsäure und Citral (vgl. dasselbe) ein gut kristallisiertes Derivat erhalten werden.

Von sonstigen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen müssen hier zunächst die Einwirkungsprodukte der Basen in Betracht gezogen werden. Während Ammoniak selbst mit der Aldehyd- und Ketogruppe

nicht ohne weiteres reagiert, treten Umsetzungen ein, wenn wir ein Atom H im Ammoniak durch Alkyl ersetzen, also mit Aminen. Wir haben demnach dieselbe Reaktion, als wenn wir Hydroxylamin, das Hydroxylsubstitutionsprodukt des Ammoniaks, mit diesen Körperklassen in Reaktion bringen. Amine der Fettreihe eignen sich nur wenig zu diesen Umsetzungen, während Amine der Benzolreihe besser reagieren. So können Anilin, Toluidin usw. mit Citral, Citronellal, Benzaldehyd usw. unter Wasseraustritt verkuppelt werden; beim Citral z. B. beobachten wir folgende Umsetzung: $C_9H_{15}CHO + C_6H_5NH_2 = C_9H_{15}CH:NC_6H_5 + H_2O$. Speziell diese olefinischen Anilide können nun durch weitere Einwirkung von Säuren in cyclische Isomere übergeführt werden. Aber da die Anilide und Toluidide der Aniline gewöhnlich flüssige Verbindungen sind, so sind sie weniger charakterisiert und für Identitätsnachweise nicht geeignet; auch verläuft die Abscheidung und Spaltung in das Ausgangsmaterial nicht gut. Besser eignet sich hierfür das Diamid NH_2-NH_2 , bzw. Derivate desselben, z. B. Phenylhydrazin $C_6H_5NHNH_2$, Semicarbazid $NH_2CONHNH_2$, das Thiosemicarbazid $NH_2CSNHNH_2$, ferner das Semicarbazid $CONHNH_2$. Alle diese Moleküle zeichnen sich dadurch aus,

daß die an NH gebundene NH_2 -Gruppe mit der Aldehyd- oder Ketongruppe unter Wasserabspaltung reagieren kann; hierbei entstehen in den meisten Fällen schön kristallisierte Produkte, welche den Vorzug haben, daß aus ihnen durch Wasserzufuhr das Ausgangsmaterial wieder gewonnen werden kann. Gerade die Entdeckung dieser Körper und ihre Anwendung auf die Bestandteile der ätherischen Öle haben es ermöglicht Aldehyde und Ketone aus den übrigen Bestandteilen der ätherischen Öle abzuscheiden, sowie diese Moleküle durch Abtrennung aus diesen Kondensationsprodukten in reinem Zustande zu gewinnen.

E. FISCHER gab eine bequeme Darstellungsmethode für das Phenylhydrazin; die Kondensationsprodukte dieses Körpers mit Aldehyden oder Ketonen, Phenylhydrazone genannt, sind teils flüssig, teils fest. Zu ihrer Darstellung läßt man gewöhnlich freies Phenylhydrazin auf die abzuschheidenden Verbindungen einwirken; die Reaktion wird eventuell durch Erwärmen unterstützt. Zur Trennung extrahiert man die ätherischen Lösungen mit verdünnten Säuren; durch Kochen mit letzteren lassen sich die Aldehyde und Ketone aus den Hydrazonen regenerieren. Die Umsetzung des Citrals erfolgt nach folgender Gleichung:



Ist, wie in diesem Falle, das Phenylhydrazon ungesättigt oder eventuell bicyklisch, so können beim Abspalten durch die Säure Invertierungen eintreten; andererseits kann z. B. das olefinische Phenylhydrazon des Pseudoionons durch verdünnte Säuren in das cyclische Phenylhydrazon des Ionons umgewandelt werden; erwärmt man nunmehr dies Phenylhydrazon mit Säuren, so gelangt man zum cyclischen Ionon. Aber nicht immer gibt das Phenylhydrazin kristallinische Verbindungen; besser eignen sich ge-

wisse Derivate des Phenylhydrazins zur Herstellung solcher, so z. B. das p-Bromphenylhydrazin, welches mit dem Ionon und Iron kristallisierte Verbindungen liefert, die zur Identifizierung und Unterscheidungen dieser beiden Moleküle dienen können; auch Nitrophenylhydrazine eignen sich in dieser Hinsicht.

Das Semicarbazid wurde von THIELE und v. BAeyer als Reagens auf Aldehyde und Ketone eingeführt; diese Verbindung eignet sich am besten zur Herstellung von kristallinen Derivaten derselben. Um die Kondensationsprodukte darzustellen, löst man salzsaures Semicarbazid nebst der berechneten Menge (gleiche Mol.) essigsäuren Natriums in wenig Wasser auf und fügt diese wäßrige Lösung des Semicarbazids zu dem Öl hinzu, dem man etwas Alkohol zugesetzt hat; sollten sich beide Lösungen nicht homogen mischen, so setzt man so viel Alkohol hinzu, bis das Ganze klar gelöst ist. In den meisten Fällen scheiden sich die Semicarbazone alsdann fest aus; zur völligen Abscheidung läßt man jedoch am besten 24 Stunden an einem mäßig warmen Orte stehen. Die abgeschiedenen Semicarbazone streicht man auf Tonteller und kristallisiert sie zur weiteren Reinigung gewöhnlich am besten aus Methylalkohol um. Für das Citronellal haben wir z. B. folgende Umsetzung:



Um aus diesen Semicarbazonen die freien Aldehyde bzw. Ketone zurückzugewinnen, erwärmt man die ersteren mit etwas verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, bis die Kristalle verschwunden sind und sich die Aldehyde bzw. Ketone als klares Öl abgeschieden haben. Im allgemeinen sind hierbei wenig Nebenreaktionen zu befürchten, nur hat man bei ungesättigten oder bicyklischen Verbindungen darauf zu achten, daß die Einwirkung der Säuren nicht zu lange andauert, da sonst ev. doch Umlagerungen eintreten können. Auch ist zu erwähnen, daß in wenigen Ausnahmefällen bei der Spaltung nicht das Keton zurückerhalten, sondern ein ungesättigter Kohlenwasserstoff gebildet wird. So entsteht aus dem Sabinenketonsemicarbazone $C_9H_{14}:NNHCONH_2$ durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure nicht das Sabinenketon zurück, sondern ein Kohlenwasserstoff C_9H_{14} . Wahrscheinlich entsteht hierbei primär ein Alkohol $C_9H_{16}O$, indem ein Molekül Wasser normal angelagert wird, das OH verkettet sich mit C, dagegen das zweite Molekül H_2O verbindet sich so, daß das H an C geht; das Semicarbazid wirkt gewissermaßen als Reduktionsmittel. Was die Eigenschaften der Semicarbazone anlangt, so sind in letzter Zeit Umlagerungsprodukte von BORSCHKE und MERKWITZ (B. 34, 4297; B. 37, 3177) dargestellt worden; sie erhielten z. B. die Hydrazide substituierter Carbaminsäuren, indem sie die Semicarbazone kurze Zeit mit primären aromatischen Aminen erhitzten usw.

In gleicher Weise wie das Semicarbazid ist in letzter Zeit auch von FREUND und SCHANDER (B. 35, 2602) das Thiosemicarbazid als Reagens vorgeschlagen und in Anwendung gebracht worden. In vielen Fällen wurden von diesen Forschern feste Derivate erhalten, welche die gewöhn-

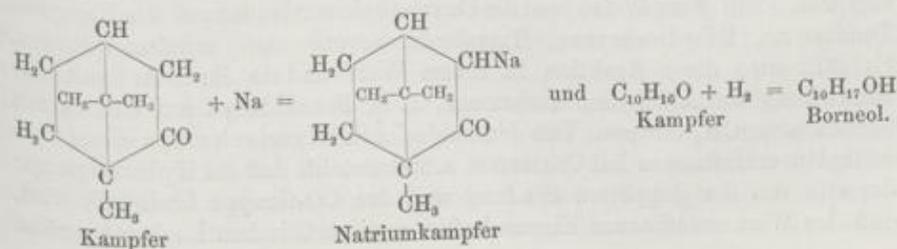
lichen Semicarbazone an Unlöslichkeit und Kristallisationsfähigkeit übertrafen. Deshalb dürfte sich die Anwendung dieses Reagens dann empfehlen, wenn die Semicarbazone im Schmelzpunkt usw. so wenig scharf sind, daß sie ev. Identifizierungen schlecht gestatten. Viele Semicarbazone treten in verschiedenen stereoisomeren Formen auf, so daß schon ein häufig wiederholtes Umkristallisieren dazu gehört, um Trennungen von Ketonen und Aldehyden durch die Semicarbazone hindurch vorzunehmen (vgl. Citral). Über gewisse Metallderivate der Thiosemicarbazone vgl. ebenfalls spez. Teil.

Als weiteres Reagens auf Aldehyde bzw. Ketone ist von W. KERF und
 $\text{CO}-\text{NHNH}_2$

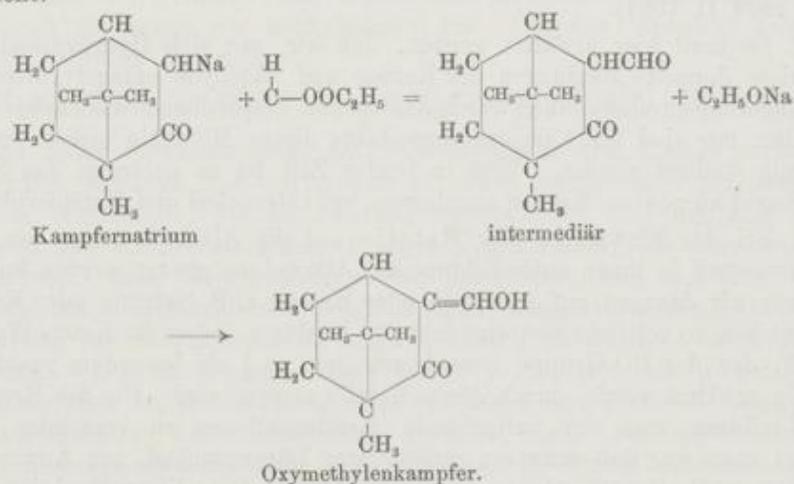
K. UNGER das Semioxamazid $\text{CO}-\text{NH}_2$ in Vorschlag gebracht worden. Die Semioxamazone zeichnen sich durch außerordentlich hohen Schmelzpunkt sowie durch ihre Unlöslichkeit aus. Auch zu quantitativen Bestimmungen ist das Semioxamazid benutzt worden, so von JOSEPH HANUŠ, der den Gehalt an Zimtaldehyd im Cassiaöl auf diese Weise bestimmte (C. 1903 II 1091).

Es muß hier erwähnt werden, daß wir, wie sich Hydroxylamin an gewisse doppelte Bindungen der Ketone und Aldehyde anlagert, dieselben Anlagerungsprodukte auch durch das soeben besprochene Semicarbazid erhalten, nur sind die Anlagerungsprodukte dieser Moleküle bisher weniger häufig studiert worden. Erst in letzter Zeit ist es gelungen das Semicarbazid an gewisse Ketone anzulagern, vgl. Citronellal und Kampferphoron.

Bei der Einwirkung der Metalle auf die Alkohole sahen wir, daß Wasserstoff in ihnen unter Bildung der Alkoholate ersetzt werden konnte; lassen wir dagegen auf Aldehyde oder Ketone z. B. Natrium oder Kalium einwirken, so vollzieht sich eine lebhaftere Reaktion, indem im Keton Wasserstoff, der der CO-Gruppe benachbart steht und als besonders reaktionsfähig erwähnt wurde, durch diese Metalle ersetzt wird. Um die Reaktion zu mildern und um weitgehende Kondensationen zu vermeiden, verfährt man so, daß man ein indifferentes Lösungsmittel zur Anwendung bringt, z. B. Benzol oder wasserfreien Äther. Bei dieser Reaktion entwickelt sich naszierender Wasserstoff, der seinerseits auf das Keton reduzierende Wirkungen hervorbringen kann, so daß der dem Keton entsprechende Alkohol hierbei gleichzeitig entsteht. Wir haben demnach zwei vollkommen parallel nebeneinander verlaufende Reaktionen; beim gewöhnlichen Laurineenkampfer $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ergibt sich folgende Umsetzung:



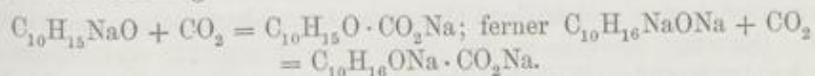
Nebenher mag hierbei erwähnt werden, daß von MONTGOLFIER auf diese Weise zuerst das Borneol und Isoborneol erhalten wurde. Die Metallketone sind sehr reaktionsfähige Verbindungen, da in ihnen das Natrium mit verschiedenen Elementen oder Radikalen in Reaktion gebracht werden kann. Bringt man zunächst z. B. den Natriumkampfer mit Wasser in Berührung, so bildet sich Kampfer zurück, so daß wir bei obiger Einwirkung des Natriums nunmehr Borneol und Kampfer haben; diesen Kampfer können wir hinwiederum mit Natrium in Verbindung bringen, so daß auf diese Weise sämtlicher Kampfer in Borneol bzw. Isoborneol übergeführt werden kann, eine Reaktion, welche zuerst von BECKMANN ausgearbeitet und eingeführt wurde. Außer mit Wasser können wir diesen Natriumkampfer auch mit Halogenalkylen in Reaktion bringen. Auf diese Weise erhält man alkylierte Kampfer. Ferner beruht die Bildung des Oxymethylenkampfers auf der Umsetzungsfähigkeit des primär gebildeten Natriumkampfers, wenn wir Kampfernatrium und Äthylformiat aufeinander einwirken lassen, indem sich folgende Reaktion vollzieht:



Diese Reaktion und die dabei entstehenden Produkte sind besonders von CLAISEN und seinen Schülern studiert worden. Wir haben in diesen Oxymethylenketonen ein ganz vorzügliches Mittel, um nachzuweisen, ob neben einer CO-Gruppe ev. eine CH₃-Gruppe steht, denn nur eine solche ist in der Lage sich mit der Formaldehydgruppe in die Oxymethylen-Gruppe umzulagern. Auf diese Weise sind die Oxymethylenverbindungen des Kampfers Tanacetons, Dihydrocarvons, Tetrahydrocarvons usw. erhalten worden. Es fällt also diese Reaktion in ihrem Wert und in ihrer Art mit der Einwirkung von Aldehyden zusammen, z. B. Benzaldehyd auf Ketone mit benachbarter CH₃-Gruppe. Von den zahlreichen Eigenschaften dieser Oxymethylenverbindungen hat CLAISEN u. a. festgestellt, daß die Hydroxylgruppe derartig von der doppelten Bindung und der CO-Gruppe beeinflusst wird, daß der Wasserstoff saure Eigenschaften annimmt, indem Lackmus gerötet

wird; ferner entstehen charakteristische Färbungen mit Eisenchlorid, so daß sich diese Alkohole in vielen Eigenschaften den Phenolen nähern.

Aus Kampfer, Diäthylxalat und Natrium bildet sich Kampferoxalsäureester. Auch mit Cyanalkylen läßt sich Natriumkampfer sehr gut umsetzen, indem an die Stelle des Natriums die Cyangruppe tritt. — Leitet man Kohlensäure ein, so tritt einmal das CO_2 mit dem Natriumkampfer in Reaktion, alsdann auch mit dem Natriumborneol, welches letztere ja, wie wir oben sahen, durch Reduktion entsteht, so daß wir kampferkohlen-saures Natrium und borneol- bzw. isoborneolkohlen-saures Natrium erhalten nach folgenden Gleichungen:

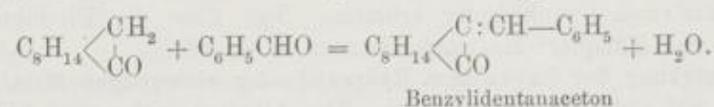


Ferner erhält man mit CS_2 aus dem Natriumkampfer $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{S}_3\text{O}_2$. — Nach HALLER (Diss. Nancy 1879, 41) entsteht bei der Einwirkung von Chloroform auf Natriumkampfer Acetylen unter Zurückbildung von Kampfer; mit Jod und Jodcyan wird aus dem Gemisch der Natriumverbindungen Jodkampfer und Cyankampfer erhalten. Vgl. über die Produkte aus Natrium und Kampfer: KACHLER, SPITZER M. 4, 494.

Einwirkung der Oxyde bzw. Hydroxyde der einwertigen Metalle der Alkalien auf Aldehyde bzw. Ketone. Die Alkalien wirken auf Aldehyde und Ketone vielfach oxydierend, wenn auch nur in schwachem Maße. Hauptsächlich treten Verharzungen der Aldehyde ein. Gewisse Aldehyde wie Benzaldehyd, Cuminaldehyd usw. gehen beim Kochen mit Alkalien in wäßriger oder alkoholischer Lösung in Alkohole und Säuren über, eine Reaktion, welche schon frühzeitig dazu diente die Aldehydnatur zu bestätigen. Gleichzeitig mit dieser Oxydation muß natürlich eine Reduktion vor sich gehen, indem hierbei der zugehörige Alkohol resultiert; beim Benzaldehyd verläuft die Reaktion folgendermaßen: $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{KOH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COOK} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$. Diese Umsetzung scheint jedoch nur einzutreten, wenn die Aldehydgruppe an ein negatives Radikal wie die Phenylgruppe gebunden ist. Deshalb reagieren in dieser Weise olefinische Aldehyde sehr schlecht oder gar nicht, während sich cyclisch-hydrierte Aldehyde wie Cyclocitral in dieser Hinsicht den Aldehyden der Benzolreihe nähern.

Am wichtigsten ist das Verhalten der Alkalihydroxyde gegen cyclische Ketone, welche sich mehr oder weniger unter Anlagerung der Elemente des Wassers in Säuren umwandeln lassen. So liefert Kampfer, nach KACHLER im Einschmelzrohr mit alkoholischem Kali erhitzt, die gesättigte Kampfersäure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, während MONTGOLFIER (A. ch. [5] 14 [1878], 99) angibt, daß Borneol und Kampfersäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ entstehen. Diese falsche Ansicht MONTGOLFIER'S, die auch von BERTHELOT lange Zeit geteilt wurde, hat, wie wir später sehen werden, bewirkt, daß man den Kampfer lange Zeit als Aldehyd ansah. Wie aus dem Benzaldehyd Benzoesäure, so sollte sich bei dieser Reaktion aus dem Aldehyd Kampfer $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ die Kampfersäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ bilden. Die durch Einwirkung der Alkalien auf Kampfer

sich bildende Säure hat aber die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_2$, indem unter Ringsprengung aus dem cyklischen Keton eine gesättigte Säure entsteht. Auch andere cyklische Ketone lassen sich analog aufsprengen; unter Umständen scheint sich jedoch dabei Wasserstoff abzuspalten, so daß statt der erwarteten gesättigten Säure von SEMMLER ungesättigte Säuren erhalten wurden. Die erwähnte Kampfansäure $C_{10}H_{18}O_2$ erhält man auch, wenn Kampfer über erhitzten Natronkalk geleitet wird. Eine andere Einwirkung der Alkalien auf gleichzeitig anwesende Ketone und Aldehyde besteht in einer kondensierenden Reaktion, die von mannigfaltigster Natur sein kann. Am wichtigsten ist die Kondensation, wenn die Aldehydgruppe mit zwei Wasserstoffatomen, welche der CO-Gruppe benachbart stehen, in Reaktion tritt. Derartige Reaktionen, bei denen Wasser austritt, sind bereits bei der kondensierenden Wirkung der anorganischen Säuren, besonders der Salzsäure, erwähnt. Es muß erklärend bemerkt werden, daß diese Wasserabspaltung bald besser durch Alkalien, bald besser durch Säuren bewirkt wird. Man vergleiche hierüber die einzelnen Ketone. Die Reaktion verläuft z. B. für das Tanacetone nach folgender Gleichung:



Benzylidentanacetone

Zur Darstellung empfiehlt es sich, das Natrium in absolutem Alkohol zu lösen und zu dieser alkoholischen Alkoholatlösung den Benzaldehyd und das Tanacetone, ebenfalls in Alkohol gelöst, unter guter Kühlung hinzuzusetzen und die Mischung 24 Stunden im Eisschrank stehen zu lassen. Will man Salzsäure anwenden, so kann man trocknes Salzsäuregas direkt in das Gemisch von Keton und Benzaldehyd einleiten, wie dies WALLACH beim Menthon getan hat; das hierbei gebildete Benzylidenmenthon lagert an die doppelte Bindung ebenfalls HCl an, das man durch Behandlung mit Alkalien wieder entfernen kann. In dieser Kondensation zwischen Ketonen und Aldehyden haben wir ebenfalls, wie in der Bildung der Oxymethylenverbindungen, ein Mittel in der Hand, um eine CH_2 - neben einer CO-Gruppe nachzuweisen.

Eine Kondensation zwischen Aldehyd und Keton kann auch stattfinden, wenn das Keton ein olefinisches ist, aber auch hier muß neben der CO-Gruppe alsdann eine CH_2 - oder CH_3 -Gruppe stehen, so daß zwischen dieser und der Aldehydgruppe ein Molekül Wasser austreten kann. Eine derartige Kondensation findet bei der Einwirkung von Alkalien auf ein Gemisch von Citral und Aceton statt; hierbei bildet sich Pseudoionon, welches mit Säuren zu Ionon umgelagert werden kann. Das Ionon kann man auch direkt durch Kondensation erhalten, wenn man zuerst das Citral zum Cyclocitral invertiert und letzteres mit Aceton kondensiert.

Einwirkung der übrigen ev. einwertigen Metalle und ihrer Oxyde bzw. Hydroxyde (Cu, Ag, Au) auf Aldehyde und Ketone. Diese Metalle selbst dürften auf die Aldehyde oder Ketone verhältnismäßig wenig einwirken, sie rufen höchstens eventuell unter gleichzeitiger Sauerstoffentziehung

Kondensationen hervor. Ihre Oxyde oder Hydroxyde geben bekanntlich mehr oder weniger leicht Sauerstoff ab, so daß sie oxydierend wirken; sie selbst werden dabei bis zum Metall reduziert, welches sich häufig als Spiegel an den Wandungen des benutzten Gefäßes abscheidet.

Im allgemeinen verhalten sich die Aldehyde verschieden von den Ketonen diesen Oxyden bzw. Hydroxyden gegenüber, von denen das Silberoxyd wegen seiner leichten Sauerstoffabgabe hier am meisten in Frage kommt. Während die Aldehyde sich mit Silberoxyd zu den zugehörigen Säuren oxydieren lassen, sind die Ketone im allgemeinen diesem Reagens gegenüber indifferent; ebenso verhält es sich mit den Sauerstoffverbindungen des Kupfers, welche uns als Oxydationsmittel in der FEHLING'schen Lösung entgegnetreten. Jedoch wissen wir aus der allgemeinen organischen Chemie, daß Ketone ebenfalls reduzierend wirken, wenn sie eine der CO-Gruppe benachbart stehende sekundäre oder primäre Hydroxylgruppe enthalten. Allerdings kommt eine derartige Möglichkeit für die Bestandteile der ätherischen Öle selten in Betracht; nichtsdestoweniger begegnen wir solchen Molekülen beim Abbau dieser Verbindungen. Wir können demnach im allgemeinen sagen, daß die Bildung eines Silberspiegels für die Gegenwart eines Aldehyds spricht; um jedoch die Frage, ob ein Aldehyd oder Keton vorliegt, definitiv zu entscheiden, müssen wir untersuchen, ob durch Silberoxyd eine Säure mit gleichem oder geringerem Kohlenstoffgehalt entsteht, als ihn der Ausgangskörper aufweist. Zur Ausführung dieser Reaktion geht man am besten von ammoniakalischem Silberoxyd aus; man fällt aus Silbernitratlösung durch Barytwasser Silberoxyd, saugt dies ab und löst es in wenig überschüssigem Ammoniak; diese ammoniakalische Silberlösung setzt man zu dem in Wasser gut suspendierten Aldehyd; der besseren Umsetzung halber fügt man eventuell etwas Alkohol hinzu. Man schüttelt das Ganze wiederholt gut um und erwärmt es allmählich auf dem Wasserbade auf 50—60°; man lasse jedoch hierbei die Explosionsgefahr des ammoniakalischen Silberoxyds nicht außer acht. Nach mehrstündiger Einwirkung säuert man mit verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure an, nachdem man vorher durch Ausätherung eventuell noch vorhandene indifferente Körper entfernt hat; die entstandene Säure erhält man am besten ebenfalls durch Ausätherung. Diese Art der Oxydation mit Silberoxyd ist in sehr vielen Fällen vorzüglich bei ätherischen Ölen andern Oxydationsmitteln vorzuziehen, besonders dann, wenn im Molekül doppelte Bindungen vorhanden sind, welche mehr oder weniger leicht von allen anderen Oxydationsmitteln angegriffen werden. Durch diese Art der Oxydation wurden von SEMMLER die Geraniumsäure aus dem Citral, die Citronellensäure aus dem Citronellal zuerst erhalten.

Einwirkung der zweiwertigen Metalle der alkalischen Erden und ihrer Sauerstoffverbindungen auf Aldehyde und Ketone. Während die Metalle selbst hauptsächlich sauerstoffentziehend wirken dürften, ist besonders das Magnesium in seiner indirekten Einwirkung hier zu erwähnen; es bildet mit Jodalkylen die metallorganischen Verbindungen Mg-J-Alkyl; diese reagieren glatt mit Aldehyden oder Ketonen. Hierbei entstehen, wie

wir bei der Anlagerung der Kohlenwasserstoffe an Ketone und Aldehyde sahen, entweder sekundäre oder tertiäre Alkohole; man vergleiche S. 170 die näheren Angaben. — Die Hydroxyde dieser zweiwertigen Metalle schließen sich in ihrer Einwirkung auf Aldehyde bzw. Ketone vollkommen an die Alkalien an. Besonders haben sie die kondensierende Wirkung mit diesen Verbindungen gemein; auch die Aufspaltung cyclischer Ketone durch Alkalien ist den alkalischen Erden eigentümlich.

Die sich hieran anschließenden zweiwertigen Metalle Zink, Kadmium und Quecksilber sowie deren Sauerstoffverbindungen sind verschiedentlich mit Aldehyden und Ketonen in Reaktion gebracht worden, aber nur in geringem Maße sind charakteristische Verbindungen dabei entstanden. Von größerer Wichtigkeit sind die Halogenverbindungen dieser Metalle.

Zinkchlorid ist frühzeitig als wasserentziehendes und demnach auch kondensierendes Mittel erkannt und auf ätherische Öle angewendet worden. Gewissen Aldehyden entzieht Zinkchlorid glatt Wasser unter Kohlenwasserstoffbildung, namentlich dann, wenn Konstitutionswechsel eintritt; so läßt sich Citral in Cymol überführen, Citronellal liefert Terpene. Auch auf gewisse cyclische Ketone $C_{10}H_{16}O$ ließ man Zinkchlorid wasserentziehend wirken, wobei ebenfalls Cymol resultierte; Kampfer, Tanacetol, Dihydrocarvon usw. liefern Cymol, woraus man, wie schon früher angegeben, schloß, daß alle diese ätherischen Öle in naher Beziehung zum Cymol ständen; namentlich nahm man eine fertig gebildete Propyl- und Methylgruppe in p-Stellung an. Jedoch verläuft die Reaktion nicht so glatt, wie man dachte, sondern die entstehenden mannigfaltigen Produkte machten später stutzig und bewirkten, daß man die Konstitution des Kampfers als komplizierter ansah. Eine große Anzahl von Kohlenwasserstoffen wurden bei der Einwirkung von Zinkchlorid auf Kampfer erhalten. Nach FITTIG (A. 145, 129) entstehen Benzol, Toluol, Xylol, Pseudocumol, Cymol. ARMSTRONG und MILLER (B. 16, 2255) erhielten hierbei Kampferphoron, Carvacrol, m-Cymol (kein p-Cymol), [4]-Äthyl-o-Xylol, 1, 2, 3, 5-Tetramethylbenzol und $C_{10}H_{20}$. Andere Forscher erhielten weitere verschiedene Kohlenwasserstoffe und Phenole, so ROMMIER (Bl. 12, 383) neben Äthylxylol Kresol. Hierbei mag noch das Erhitzen von Kampfer mit Zinkstaub durch SCHRÖTTER (B. 13, 1621) erwähnt werden, wobei dieser Toluol, Paraxylol, Benzol, eventuell Pseudocumol und Cymol erhielt.

Quecksilberchlorid, Mercuriacetat, -sulfat wirken auf Ketone und Aldehyde ein, wenn sie ungesättigt sind, vgl. diese sowie Anethol usw.

Die übrigen Metalle und ihre Verbindungen sind bisher in ihrer Einwirkung auf Aldehyde und Ketone von keinem Interesse gewesen.

IV. Oxyde.

Unter den Bestandteilen der ätherischen Öle finden sich einzelne, welche ihrer Natur nach Oxyde sind; in der Natur selbst dürfte das Cineol ev. das einzig vorkommende Oxyd sein; aber wir begegnen dieser Körperklasse häufig unter den Derivaten der ätherischen Öle, so daß ihre wichtigsten Reaktionen an dieser Stelle ebenfalls einen Platz finden mögen.