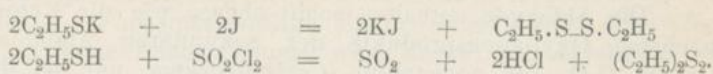
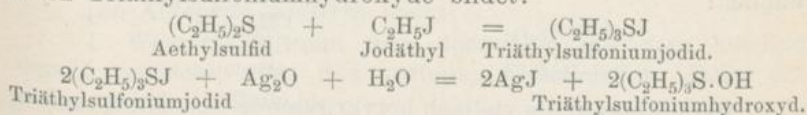


Sie entstehen ferner durch Einwirkung von Jod oder Schwefelsäure auf Mercaptide und von Sulfurylchlorid auf Mercaptane:



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



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

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

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

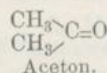
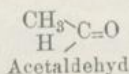
Bei der Oxydation eines primären Alkohols $\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ werden der primären Alkoholgruppe $\text{—CH}_2\text{OH}$ zwei Wasserstoffatome in Form von Wasser entzogen und es entsteht die Aldehydgruppe $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$.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

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

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

beispielsweise den Aldehyd $C_2H_5 \cdot CHO$ und bei weiterer Oxydation Propionsäure, $C_2H_5 \cdot COOH$. Dieselbe Propionsäure erhält man aber auch aus $C_2H_5 \cdot J$ über das Nitril $C_2H_5 \cdot CN$.

Die Aldehyde enthalten somit ebenso wie die Ketone, die nächsten Oxydationsprodukte der sekundären Alkohole, die Gruppe $C=O$, die sogenannte *Carbonylgruppe*, nur ist dieselbe bei den Aldehyden mit *einem* Alkoholradikal und einem *Wasserstoffatom*, bei den Ketonen aber mit *zwei* Alkoholradikalen verbunden:



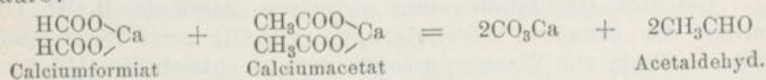
Darauf beruht die vielfach hervortretende Uebereinstimmung dieser beiden Klassen von Stoffen in Bildungsweisen und Eigenschaften, andererseits aber auch ihre Verschiedenheit.

Bei weiterer Oxydation liefert der Aldehyd eine Säure mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome im Molekül, als er und der primäre Alkohol besaßen, bei der Reduktion wird aus dem Aldehyd der zugehörige primäre Alkohol zurückgebildet.

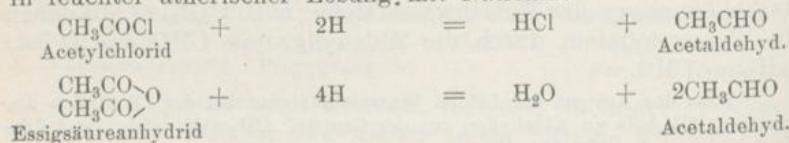
Die wichtigsten Bildungsweisen der Aldehyde sind die folgenden:

1. Durch Oxydation der primären Alkohole, wie bereits erörtert.

2. Durch trockene Destillation eines Gemisches von Calciumformiat mit dem Calciumsalze einer anderen einbasischen Fettsäure:



3. Durch Reduktion der Säurechloride oder Säureanhydride in feuchter ätherischer Lösung, mit Natrium:



4. Durch Kochen der Dihalogenethane, welche beide Halogenatome an demselben Kohlenstoffatom tragen, mit Wasser und Bleioxyd:

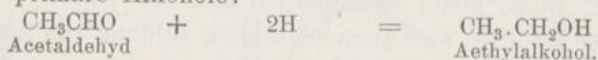


Die Aldehyde sind meist farblose, stechend riechende Flüssigkeiten, welche durch den Luftsauerstoff zu den betreffenden Säuren oxydiert werden. Sie sind starke Reduktionsmittel.

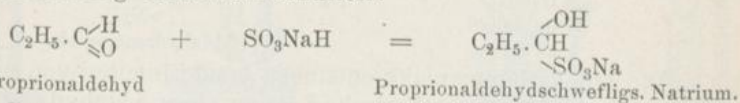
Ammoniakalische Silberlösung wird langsam in der Kälte, rasch in der Hitze unter Bildung eines *Silberspiegels* reduziert. Aus *Fehlingscher* Lösung wird beim Kochen Kupferoxydul abgeschieden. Fuchsin-schweflige Säure (eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung) wird durch eine Aldehydlösung gerötet. In einer mit Natronlauge alkalisch gemachten Lösung von Diazobenzolsulfosäure rufen Aldehyde bei Zusatz von etwas Natriumamalgam Violettfärbung hervor.

Die Aldehyde *addieren* leicht:

1. Wasserstoff, wenn man denselben, mit dem Aldehyddampf gemischt, über fein verteiltes Nickel leitet. Dabei entstehen primäre Alkohole:

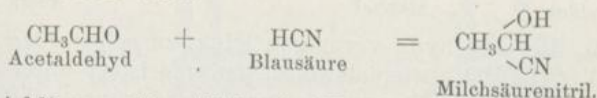


2. Saures Natriumsulfit, wenn man sie mit einer konzentrierten Lösung desselben schüttelt:

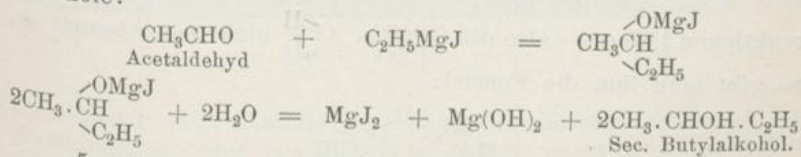


Durch Behandeln mit Natriumcarbonatlösung oder mit verdünnten Säuren werden die Aldehyde zurückgebildet.

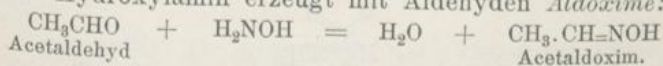
3. Blausäure beim Zusammenbringen in wässriger Lösung. Die entstehenden Oxynitrile liefern bei der Verseifung Oxysäuren, wie S. 178 erörtert wird.



4. Addieren die Aldehyde Magnesiumhalogenalkyl. Die Additionsprodukte liefern beim Zerlegen mit Wasser sekundäre Alkohole:



5. Hydroxylamin erzeugt mit Aldehyden *Aldoxime*:

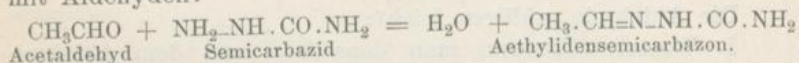


Die Aldoxime sind teils krystallinische, teils flüssige Stoffe, die sowohl als Säuren, wie als Basen fungieren können. Durch Behandeln mit Basen wird der Hydroxylwasserstoff durch Metall ersetzt, Säuren addieren sie, wie Ammoniak. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird der Aldehyd regeneriert.

6. Mit Phenylhydrazin geben die Aldehyde *Hydrazone*, welche beim Erhitzen mit Salzsäure unter Wasseraufnahme in ihre Komponenten spalten:

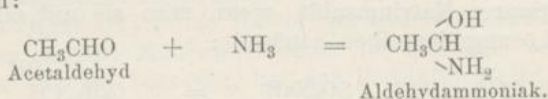


7. Sehr gut krystallisierende Verbindungen liefert das Semicarbazid, $\text{NH}_2\text{-NH.CO.NH}_2$, und das Amidoguanidinipikrat mit Aldehyden:



Diese 7 Reaktionen haben die Aldehyde mit den Ketonen gemeinsam. Ihnen allein eigentümlich ist:

8. Die Addition von Ammoniak unter Bildung von Aldehydammoniaken:

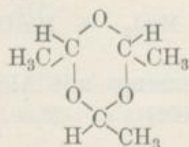


Die Aldehydammoniake entstehen beim Einleiten von trockenem Ammoniak in die ätherische Lösung eines Aldehyds. Durch Säuren werden sie in ihre Komponenten zerlegt.

9. Die Aldehyde verbinden sich mit *zwei* Molekülen Alkohol zu Acetalen:

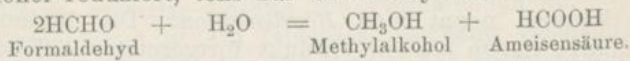


10. Die Aldehyde vermögen leicht zu *polymerisieren*. Acetaldehyd, CH_3CHO , beispielsweise, polymerisiert unter dem Einfluss einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu *Paraldehyd*, $(\text{CH}_3\text{CHO})_3$. Da der Paraldehyd weder mit Natrium reagiert — also keine Hydroxylgruppen enthält —, noch die Aldehydreaktionen liefert — also die Gruppe $\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{O} \end{array}$ nicht mehr besitzt —, so gibt man ihm die Formel:



Durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure wird der Paraldehyd in gewöhnlichen Acetaldehyd zurückverwandelt, woraus man schliessen kann, dass die Bildung des Paraldehyds nicht durch Kohlenstoffbindungen sondern, wie obige Formel zeigt, durch Sauerstoffbindungen zu Stande kommt.

11. Erwärmt man eine wässrige Lösung von Acetaldehyd mit *konzentrierter* Kalilauge, so färbt sie sich und alsbald scheidet sich rotgelb gefärbtes *Aldehydharz* ab. Manche Aldehyde, z. B. Formaldehyd, verharzen nicht, sondern werden teils zu Alkohol reduziert, teils zur Säure oxydiert:



Derartig ist der Reaktionsverlauf allgemein bei den aromatischen Aldehyden.

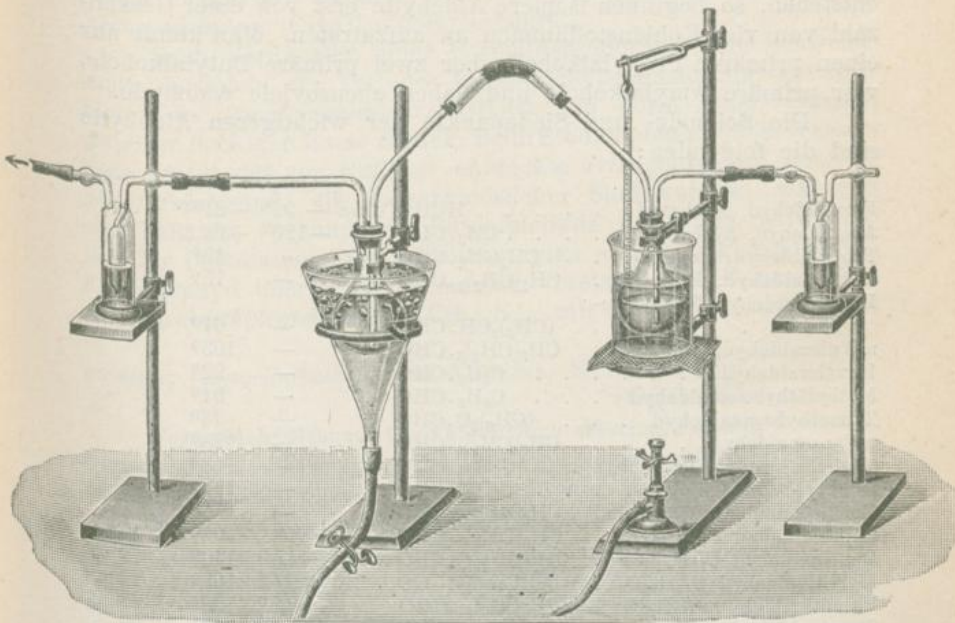
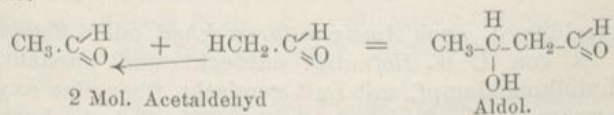


Fig. 15.

Unter dem Einfluss von wenig *verdünnter* Kalilauge, von Natriumacetat oder von Chlorzink polymerisiert der Acetaldehyd zu Aldol:



Aldol ist gleichzeitig Aldehyd und Alkohol, daher der Name, von: *Aldehydalkohol*. Bei der Oxydation liefert Aldol eine Säure mit eben so viel Kohlenstoffatomen, die *β-Oxybuttersäure*,

$\text{CH}_3\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$. Aldol lässt sich nicht wieder in Aldehyd spalten, man erklärt dies dadurch, dass die Aldolbildung durch *Kohlenstoffbindungen* erfolgt ist. Die Vereinigung von Molekülen durch Kohlenstoffbindung, bei welcher, wie bei der Aldolbildung, die Komponenten nicht mehr auf einfache Weise zurückerhalten werden können, nennt man *Kondensation*. Die Bildung der Aldehydharze dürfte als ein Produkt fortgesetzter Aldolkondensationen anzusprechen sein, die unter Wasseraustritt erfolgen.

Da die Aldehyde durch Oxydation der primären Alkohole entstehen, so beginnen isomere Aldehyde erst von einer Gesamtzahl von vier Kohlenstoffatomen an aufzutreten. Man kennt nur einen primären Propylalkohol, aber zwei primäre Butylalkohole, vier primäre Amylalkohole und daher ebensoviele Aldehyde.

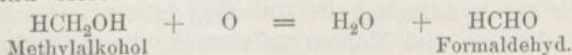
Die Schmelz- und Siedepunkte der wichtigeren Aldehyde sind die folgenden:

	Schmp.	Siedep.
Formaldehyd, Methanal HCHO	etwa -92°	-21°
Acetaldehyd, Aethanal $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$	-120°	$+20,8^\circ$
Propylaldehyd, Propanal . . . $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$	—	49°
n-Butylaldehyd, Butanal . . . $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CHO}$	—	75°
Isobutylaldehyd, Methylpropanal $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CHO}$	—	61°
n-Valeraldehyd, Pentanal . . . $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CHO}$	—	103°
Isovaleraldehyd $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{CHO}$	—	92°
Methyläthyl-acetaldehyd . . . $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{CHO}$	—	91°
Trimethyl-acetaldehyd $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CHO}$	—	74°
n-Capronaldehyd $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\cdot\text{CHO}$	—	128°
Methyl-n-propyl-acetaldehyd . . $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{CHO}$	—	116°
Isobutyl-acetaldehyd $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{CHO}$	—	121°
Oenanthaldehyd, Oenanthol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\cdot\text{CHO}$	—	155°
Caprinaldehyd $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$. . . $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\cdot\text{CHO}$	—	106° bei 15 mm
Laurinaldehyd $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$. . . $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\cdot\text{CHO}$	$44,5^\circ$	142° " 22 "
Myristinaldehyd $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$. . $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\cdot\text{CHO}$	$52,5^\circ$	168° " 22 "
Palmitinaldehyd $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}$. . $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\cdot\text{CHO}$	$58,5^\circ$	192° " 22 "
Stearinaldehyd $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$. . . $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\cdot\text{CHO}$	$63,5^\circ$	212° " 22 "

Formaldehyd, Methylaldehyd, Methanal, HCHO .

Molekulargewicht = 30,02.

Formaldehyd, auch *Ameisensäurealdehyd* oder *Methylenoxyd* genannt, ist von *A. W. Hofmann* entdeckt und entsteht, wenn man Methylalkoholdampf, mit Luft gemischt, über eine oxydierte, mässig erwärmte Kupferspirale leitet. Die Spirale kommt ins Glühen und bleibt darin:



Die zur technischen Darstellung verwendeten Apparate gleichen im wesentlichen dem für die Gewinnung im kleinen bestimmten, in Fig. 15 auf S. 101 abgebildeten, nur befinden sich die die Oxydation des Methylalkohols vermittelnden Kupferspiralen in kupfernen Röhren. In den ersten Vorlagen sammelt sich eine 30—40%ige wässrige Lösung von Formaldehyd an.

Formaldehyd ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das beim Abkühlen in eine bei etwa -21° siedende Flüssigkeit verwandelt werden kann, welche bei 20° langsam, bei gewöhnlicher Temperatur schnell und unter knatterndem Geräusch zu *Trioxymethylen*, $(\text{CH}_2\text{O})_3$, polymerisiert.

Beim Verdunsten einer Formaldehydlösung über Schwefelsäure entweicht ein Teil des Formaldehyds gasförmig, der Rest bleibt als *Paraformaldehyd*, $(\text{CH}_2\text{O})_n$, in Form einer weissen, weichen, flockigen Masse zurück. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade bleibt das von *Butlerow* entdeckte *Trioxymethylen*, $(\text{CH}_2\text{O})_3$, *Metaformaldehyd*, als wasserunlöslicher Stoff zurück, während ein Teil des vorhandenen Formaldehyds gasförmig entweicht. Bei der Destillation geht Trioxymethylen wieder in gewöhnlichen Formaldehyd über. Mit Ammoniak vereinigt sich Formaldehyd zu *Hexamethylentetramin*, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, mit saurem Natriumsulfit

entsteht *oxymethylsulfo-saures Natrium*, $\begin{matrix} \text{OH} \\ | \\ \text{HCH} \\ | \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix} \cdot \text{Na}$

Formaldehydlösung, Formaldehydum solutum, Formol, Formalin, ist eine klare, farblose, stechend riechende, neutral oder sehr schwach sauer reagierende wässrige Lösung, die etwa 35% Formaldehyd enthält. Sie besitzt das spez. Gewicht 1,079—1,081, mischt sich mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältnis, nicht dagegen mit Aether.

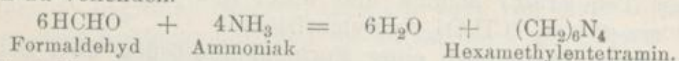
5 cc Formaldehydlösung hinterlassen beim Eindampfen im Wasserbade eine weisse, amorphe, in Wasser unlösliche Masse (*Trioxymethylen*), welche bei Luftzutritt erhitzt ohne wägbaren Rückstand verbrennt. Wird Formaldehydlösung zuvor mit Ammoniakflüssigkeit stark alkalisch gemacht und hierauf im Wasserbade verdunstet, so verbleibt ein weisser, krystallinischer, in Wasser sehr leicht löslicher Rückstand von *Hexamethylentetramin*.

Aus ammoniakalischer Silberlösung scheidet Formaldehydlösung allmählich metallisches Silber ab. *Fehlingsche* Lösung wird beim Erhitzen mit Formaldehydlösung unter Abscheidung von rotem Kupferoxydul entfärbt.

Mit vier Teilen Wasser verdünnte Formaldehydlösung soll sich bei der Prüfung mit Silbernitratlösung, Baryumnitratlösung und Schwefelwasserstoffwasser frei von Chloriden, Sulfaten und Metallen (Kupfer) erweisen.

Ein zu grosser Gehalt an Säure (Ameisensäure) ist durch die Bestimmung ausgeschlossen, dass 1 cc Formaldehydlösung nach Zusatz eines Tropfens Normalkalilauge nicht sauer reagieren soll.

Zur Bestimmung des Formaldehydgehaltes lässt das D. A. B. den Formaldehyd mit überschüssigem Ammoniak in Hexamethylentetramin überführen und dann den Ueberschuss des Ammoniaks durch Titration bestimmen. 5 cc Formaldehydlösung, 20 cc Wasser und 10 cc Ammoniakflüssigkeit lässt man in einem verschlossenen Gefässe eine Stunde lang stehen, um die Ueberführung des Formaldehyds in Hexamethylentetramin zu vollenden.



Nach Zusatz von 20 cc Normalsalzsäure und einigen Tropfen Rosolsäurelösung sollen bis zum Eintritt der Rosafärbung wenigstens 4 cc Normalkalilauge erforderlich sein.

Da 5 cc Ammoniakflüssigkeit 28–28,2 cc Normalsalzsäure zur Sättigung erfordern sollen, entsprechen die bei der Formaldehydbestimmung vorgeschriebenen 10 cc Ammoniakflüssigkeit 56–56,4 cc Normallösung. Da 20 cc Normalsalzsäure zugesetzt und (wenigstens) 4 cc Normalkalilauge bis zur Endreaktion verbraucht werden sollen, so wird die vom Formaldehyd gebundene Menge Ammoniak 56 bis 56,4 minus 16 cc = 40 bis 40,4 cc Normalsalzsäure äquivalent sein, also 0,6828–0,6896 gr NH_3 betragen. Da nach der Gleichung:



180,12 gr Formaldehyd 68,28 gr Ammoniak zur Ueberführung in Hexamethylentetramin erfordern, ergibt der Ansatz:

$$\begin{array}{l} 68,28 : 180,12 = 0,6828 : x \\ 68,28 : 180,12 = 0,6896 : x. \end{array}$$

die Grenzwerte für den Formaldehyd Gehalt der verwendeten 5 cc Formaldehydlösung zu 1,8012–1,819 gr an und da das spez. Gewicht der officinellen Formaldehydlösung 1,079–1,081, im Mittel also 1,08 betragen soll, so ergibt sich der Prozentgehalt der Lösung an Formaldehyd zu:

$$\frac{20.1,8012}{1,08} \text{ bis } \frac{20.1,819}{1,08} = 33,3-33,6\%.$$

Formalith ist Kieselguhr, der etwa 40% Formaldehyd beigemischt enthält.

Paraform, Triformal, ist Trioxymethylen, $(\text{CH}_2\text{O})_3$, welches, wie oben erwähnt, entsteht, wenn man wässrige Formaldehydlösung erhitzt. Ein Teil des Formaldehyds entweicht dabei gasförmig, ein anderer bleibt in polymerisiertem Zustande zurück. Trioxymethylen bildet einen weissen, krystallinischen, in kaltem Wasser unlöslichen Stoff, der sich in kochendem Wasser, in Natronlauge und Barytwasser löst

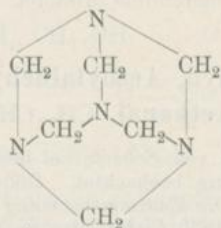
und der bei der Destillation sich in Formaldehyd zurückverwandelt. Es ist als Darmantisepticum und als Desinfektionsmittel empfohlen worden. Ebenfalls zur Wundsterilisation sind empfohlen Amyloform und Glutoform oder Glutol.

Amyloform, eine Verbindung von Stärke mit Formaldehyd, ist ein weisses, völlig geruchloses, ungiftiges Pulver, welches in allen Lösungsmitteln unlöslich und äusserst beständig ist. Man kann es ohne Zersetzung bis 180° erhitzen und daher sterilisieren. Auf der Wunde spaltet es allmählich Formaldehyd ab.

Glutoform, Glutol, ist Formaldehydgelatine, die man erhält, indem man eine mit Formaldehyd versetzte Gelatinelösung in einer Formaldehydatmosphäre eintrocknet. Es ist ein sehr beständiger, steinharder, klar durchsichtiger, unlöslicher Stoff, der sich ähnlich wie Amyloform verhält.

Hebralin = Hexamethylenamin.

Hexamethylentetramin, Urotropin, Formin, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, ist von *Butlerow* 1860 entdeckt und entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Formaldehyd. Man gibt ihm die Formel:



Es bildet farblose, glänzende Rhomboëder, die in Wasser leicht löslich sind, weniger in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Es ist eine einsäurige Base, die aber Lakmus nicht verändert. Wird die wässrige Lösung (1 = 10) mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so wird das Hexamethylentetramin in seine Komponenten gespalten und es entwickelt sich Formaldehyd. Fügt man darauf Natronlauge im Ueberschuss zu der Lösung und erwärmt, so tritt Ammoniakgeruch auf. Im Vacuum ist es unzersetzt sublimierbar. In der wässrigen Lösung des Urotropins (1 = 10) bewirken Gerbsäure- und Quecksilberchloridlösung Fällungen. Letztere geht alsbald in ein Haufwerk kleiner, farbloser Krystallnadeln über. Von Schwefelsäure wird es farblos gelöst. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen und ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Mit Bromwasser gibt Urotropinlösung einen orangegelben Niederschlag des Hexamethylentetramindibromids, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Br}_2$. — Die Reaktion kann zur Erkennung von Urotropin im Harn nach der Darreichung des Mittels dienen.

1 Ferroskryptin, cf. S. 719.

Bromalin, Bromäthylformin, Hexamethylentetraminbromäthylat, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, entsteht durch direkte Vereinigung von Bromäthyl und Utopin. Es ist als Antisepticum empfohlen und bildet ein weisses, krystallinisches Pulver oder farblose Blättchen, die gegen 200° unter Zersetzung schmelzen. Es ist leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen mit Natriumcarbonat entwickelt sich der Geruch nach Formaldehyd.

Jodoformin, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{CHJ}_3$, entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung von 30 T. Hexamethylentetramin mit einer Chloroformlösung von 70 T. Jodoform mischt. Der Niederschlag wird gepresst und bei mässiger Wärme getrocknet.

Jodoformin bildet ein feines, weisses, fast geruchloses, in Alkohol, Aether und Chloroform fast unlösliches, am Lichte sich gelb färbendes Pulver. Beim Erhitzen mit Säuren, Alkalien oder Wasser wird es in seine Komponenten gespalten. Es schmilzt bei 178° .

Jodjodoformin, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{J}_2 \cdot \text{CHJ}_3$, ist ein hellbraunes, gegen 200° schmelzendes Pulver.

Jodoformal, aus Jodoformin und Jodäthyl, bildet flache, citronengelbe, bei etwa 128° schmelzende Nadeln, unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in siedendem Alkohol.

Aldehyd, Acetaldehyd, Aethylaldehyd, Aethylidenoxyd, Aethanal, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$.

Aldehyd wurde 1774 von *Scheele* bei der Oxydation von Alkohol mit Braunstein und Schwefelsäure beobachtet. *Döbereiner* erhielt ihn 1821 aus Alkohol und Platinmohr. Die Zusammensetzung des Aldehyds und seine Beziehung zum Alkohol fand 1835 *Liebig*, der auch den Namen einführte. Die Polymerisierung des Aldehyds zu Paraldehyd wurde zuerst von *Fehling*, die zu Metaldehyd von *Liebig* beobachtet. Die Bildungsbedingungen der drei Aldehydpolymeren ermittelten *Kekulé* und *Zincke*.

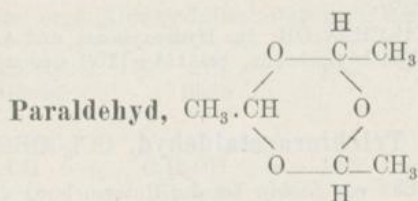
Acetaldehyd findet sich im rohen Holzgeist, im Spiritusvorlauf, er tritt auf bei der Herstellung des Schnellessigs und entsteht durch Oxydation von Aethylalkohol.

Darstellung. 200 gr Wasser und 110 gr konzentrierte Schwefelsäure werden in einem Kolben bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Dann lässt man durch einen Tropftrichter eine Lösung von 200 gr Natriumbichromat in 200 gr Wasser, die mit 100 gr Alkohol gemischt ist, in dünnem Strahle zufließen, leitet die Dämpfe zunächst durch einen mit Wasser von $40\text{--}50^\circ$ gefüllten Rückflusskühler und aus diesem in einen absteigenden, mit recht kaltem Wasser gekühlten Kühler, um schliesslich den Rohaldehyd in einer mit Eis und Kochsalz gut gekühlten Vorlage aufzufangen. Am besten schlägt man in der Vorlage gleich etwas Aether vor, um den Rohaldehyd zu lösen. Um ihn rein zu erhalten führt man den Aldehyd durch Einleiten von trockenem Ammoniak in

die ätherische Lösung in Aldehydammoniak über. Aus diesem wird der Aldehyd durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und die Dämpfe durch Leiten über Chlorcalcium entwässert.

Acetaldehyd ist eine farblose, bewegliche, eigentümlich riechende Flüssigkeit, welche bei $20,8^{\circ}$ siedet, bei -120° schmilzt und das spez. Gewicht 0,8009 bei 0° besitzt. Aldehyd mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether. Er dient zur Darstellung von Paraldehyd. Unter dem Einfluss von einem Tropfen konz. Schwefelsäure, etwas Chlorzink oder Salzsäure polymerisiert der Aldehyd unter 0° zu *Metaldehyd*, bei gewöhnlicher Temperatur zu *Paraldehyd*. Beide Polymere besitzen die Formel $(C_2H_4O)_3$. Sie scheinen stereoisomer zu sein.

Metaldehyd ist ein weisser, krystallinischer, in Wasser unlöslicher, in heissem Alkohol und Aether leicht löslicher Stoff. Durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr lässt er sich in Aldehyd zurück verwandeln



Molekulargewicht = 132,12.

Gibt man zu Acetaldehyd einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, so erwärmt sich die Flüssigkeit und gerät sogar in stürmisches Sieden. Wenn die Reaktion beendet ist, ist Aldehyd zu Paraldehyd polymerisiert.

Paraldehyd ist eine klare, farblose, neutrale oder doch nur sehr schwach sauer reagierende Flüssigkeit. Er besitzt einen eigentümlich ätherischen, jedoch nicht stechenden Geruch und brennend kühlenden Geschmack. Das spez. Gewicht beträgt 0,995—0,998. Bei starker Abkühlung erstarrt Paraldehyd zu einer krystallinischen Masse, die bei $10,5^{\circ}$ schmilzt. Der Siedepunkt liegt zwischen 123 und 125° . Paraldehyd ist in 8,5 T. Wasser zu einer Flüssigkeit löslich, welche sich beim Erwärmen trübt. Mit Weingeist und Aether mischt er sich in jedem Verhältnis.

Der Schmelzpunkt des durch starke Abkühlung erstarrten Paraldehyds soll nicht unter $+10^{\circ}$ liegen. 1 T. Paraldehyd soll sich in 10 T. Wasser zu einer klaren, auch beim Stehen Oeltröpfchen nicht abscheidenden Flüssigkeit lösen. Diese soll nach dem Ansäuern mit Salpetersäure weder durch Silbernitrat-, noch durch Baryumnitratlösung verändert werden. Eine Mischung aus 1 cc Paraldehyd und 1 cc Wein-

geist soll nach Zusatz von 1 Tropfen Normalkalilauge nicht sauer reagieren. 5 cc Paraldehyd, im Wasserbade erhitzt, sollen ohne Hinterlassung eines unangenehm riechenden Rückstandes flüchtig sein (Valeraldehyd aus dem Fusel des Alkohols).

Aldehydammoniak, $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{OH}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}$, scheidet sich wie oben erwähnt aus der ätherischen Lösung des Aldehyds beim Einleiten von trockenem Ammoniak ab. Es sind farblose, glänzende, in Wasser leicht lösliche, bei 70–80° schmelzende Rhomboëder, die durch Säuren in ihre Komponenten zerfallen.

Bei längerer Aufbewahrung über Schwefelsäure im Vacuum geht Aldehydammoniak in *Aethylidenimin*, $(\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH})_3$ über. Mit Wasser in Berührung entsteht aus Aldehydammoniak das amorphe *Hydracetamid*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$. Natriumnitrit erzeugt aus der schwach angesäuerten Lösung von Aldehydammoniak *Nitrosoparaldimin*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2(\text{N} \cdot \text{NO})$, welches zu *Amidoparaldimin* $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2(\text{N} \cdot \text{NH}_2)$ reduziert werden kann. Dieses spaltet mit verdünnter Schwefelsäure Hydrazin, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$, ab. Mit Schwefelwasserstoff liefert Aldehydammoniak *Thialdin*, $\text{CH}_3\text{CH} \begin{matrix} \nearrow \text{S} \cdot \text{CHCH}_3 \\ \searrow \text{S} \cdot \text{CHCH}_3 \end{matrix}$, mit Schwefelwasserstoff *Carbothialdin*, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$.

Acetaldoxim, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{N} \cdot \text{OH}$, aus Hydroxylamin und Acetaldehyd, ist eine farblose, aldehydähnlich riechende, bei 114–115° siedende Flüssigkeit.

Chloral, Trichloracetaldehyd, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$.

Chloral wurde 1832 von *Liebig* bei der Untersuchung der Einwirkung von Chlor auf Alkohol entdeckt. Seine Zusammensetzung ermittelte *Dumas* 1834. In den Arzneischatz wurde es, bezüglich sein Hydrat, das Chloralhydrat, 1869 von *Liebreich* eingeführt.

Chloral entsteht aus Chlor und Aldehyd nur dann, wenn man die bei der Reaktion entstehende Salzsäure im Momente des Entstehens durch Marmorstückchen bindet, andernfalls entsteht *Butylchloral*, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl} \cdot \text{CHO}$. Die technische Darstellung des Chlorals geschieht indessen durch Einleiten von Chlor in 96%igen Alkohol. Anfangs muss man dabei kühlen, gegen Ende der Operation aber ist es nötig, die Flüssigkeit auf 60–70° zu erwärmen. Die Chlorierung ist beendet, wenn die Entwicklung von Salzsäure nachlässt und reichliche Mengen unabsorbierter Chlors die Flüssigkeit verlassen.

Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsprodukt krystallinisch.

Es besteht wesentlich aus Chloralalkoholat, $\text{CCl}_3 \begin{matrix} \nearrow \text{OH} \\ \text{—CH—} \\ \searrow \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, und etwas Chloralhydrat, $\text{CCl}_3 \begin{matrix} \nearrow \text{OH} \\ \text{—CH—} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$. Nebenproduktlich entstehen

bei der Chloralfabrikation Dichloressigester, Trichloräthylalkohol und Aethylenchlorhydrin.

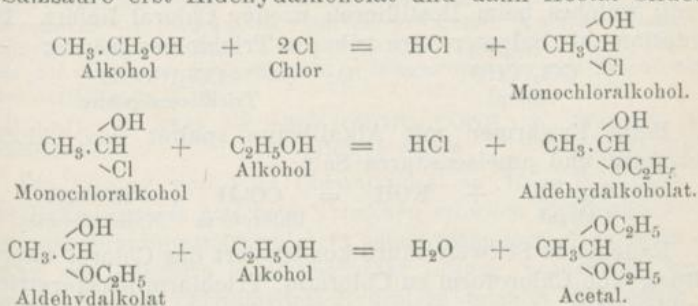
Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, solange noch Salzsäure entweicht, das abgespaltene Chloral von der Säure abgehoben und rektifiziert.

Die einfache Erklärung für die Bildung von Chloral aus Alkohol wäre, dass das Chlor den Alkohol erst zu Aldehyd oxydiert und dieser dann zu Trichloracetaldehyd chloriert würde:

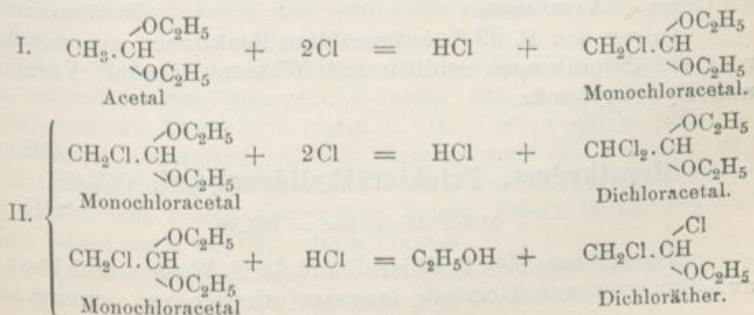


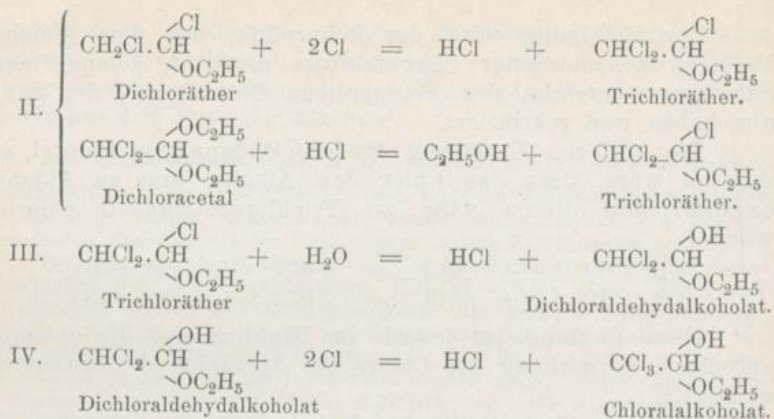
Diese Deutung ist jedoch im Hinblick auf die oben besprochene Einwirkung des Chlors auf Acetaldehyd offenbar unrichtig.

Besser gestützt ist die von *Fritsch* gegebene Erklärung der Chloralbildung. Er nimmt an, dass bei der Einwirkung des Chlors auf Alkohol zunächst Monochloralkohol entsteht, der mit Alkohol und Salzsäure erst Aldehydalkoholat und dann Acetal bildet:

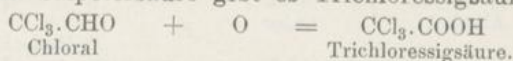


Diese Zwischenprodukte sind freilich nicht fassbar, wahrscheinlich, weil das Acetal zu leicht weiter chloriert wird. Dabei entsteht zuerst Monochloracetal, das über Dichloracetal und Dichloräther zum Trichloräther führt, der über das Dichloraldehydalkoholat zu Chloralalkoholat chloriert wird.

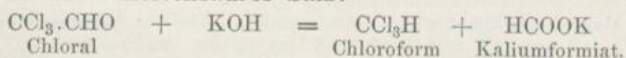




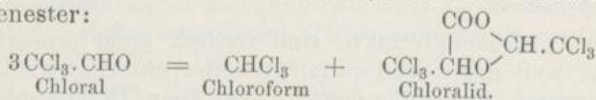
Chloral ist eine farblose, öldicke, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 97° siedet und das spez. Gewicht 1,541 bei 0° besitzt. Beim Aufbewahren polymerisiert es zu festem *Meta-chloral*, welches beim Destillieren wieder Chloral liefert. Durch Oxydation mit Salpetersäure gibt es Trichloressigsäure:



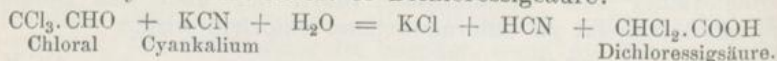
Beim Erwärmen mit Alkalilauge spaltet das Chloral in Chloroform und Ameisensaures Salz:



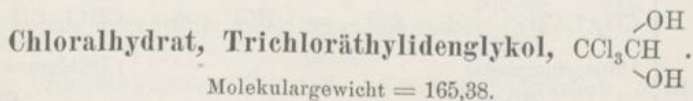
Rauchende Schwefelsäure kondensiert das Chloral unter Abspaltung von Chloroform zu Chloralid, Trichlormilchsäuretrichloräthylidenester:



Mit Cyankalium liefert es Dichloressigsäure:



Ausser den S. 99 ff. aufgezählten Reaktionen der Aldehyde reagiert Chloral noch additiv mit Wasser, Alkohol, Formamid und Hydroxylamin.

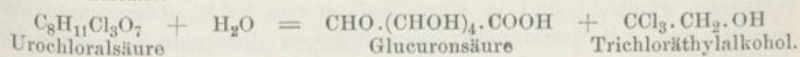


Mischt man 100 T. Chloral und 12 T. Wasser und lässt das auf 50° erwärmte Gemisch langsam erkalten, so erstarrt das

selbe zu einem Krystallkuchen. Mischt man obiger Mischung das halbe Volumen auf 50° erwärmtes Chloroform hinzu, so erhält man beim Abkühlen lockere Krystalle, ebenso auch, wenn man das Chloralhydrat aus warmem Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Benzin umkrystallisiert.

Chloralhydrat, Chloralum hydratum, bildet trockene, luftbeständige, farblose, durchsichtige, monokline Krystalle, die einen eigentümlichen, stechenden Geruch und schwach bitteren, ätzenden Geschmack besitzen. Chloralhydrat löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether, weniger leicht in fetten Oelen und Schwefelkohlenstoff, langsam in 5 T. Chloroform. Chloralhydrat schmilzt bei 57–58° und destilliert bei 96–98°. Die Dämpfe sind in Chloral und Wasser dissoziiert. Beim Erwärmen mit Natronlauge gibt Chloralhydrat eine trübe, unter Abscheidung von Chloroform sich klärende Lösung.

Diese Reaktion war es, die *Liebreich* 1869 veranlasste, das Chloralhydrat als Hypnoticum arzneilich zu versuchen. Er glaubte, dass das alkalische Blut Chloroform abspalten würde und dass dieses die gewünschte Wirkung hervorbringen würde. In der Tat wirkt Chloralhydrat hypnotisch, aber der Chemismus der Reaktion ist nicht der erwartete. Nach dem Genuss von Chloralhydrat tritt im Harn *Urochloralsäure*, $C_8H_{11}Cl_3O_7$, auf, die beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in *Glucuronsäure* und *Trichloräthylalkohol* zerfällt:



Die Lösung von 1 gr Chloralhydrat in 10 cc Weingeist darf blaues Lakmuspapier erst beim Trocknen schwach röten und sich auf Zusatz von Silbernitratlösung nicht sofort verändern. Man muss diese Prüfung auf Salzsäure in alkoholischer Lösung vornehmen, weil in wässriger Lösung Chloralhydrat Hydrolyse erleidet und daher stets die angeführten Reaktionen liefert. 0,5 gr Chloralhydrat sollen bei häufigem Schütteln mit 5 cc Schwefelsäure in einem 3 cm weiten, zuvor mit Schwefelsäure gespülten Glasstöpselglase innerhalb einer Stunde die Schwefelsäure nicht färben. 0,2 gr Chlorhydrat sollen beim vorsichtigen Erhitzen in offener Schale brennbare Dämpfe nicht entwickeln (Choralalkoholat) und sich ohne wägbaren Rückstand verflüchtigen.

Der Nachweis des Chloralhydrats geschieht in dem Destillat von dem schwach sauern Untersuchungsobjekt. Das Chloral gibt dieselben Reaktionen, wie Chloroform (vergl. S. 51). Um zu unterscheiden, ob Chloral oder Chloroform vorliegt, benutzt man die Tatsache, dass Chloral schon durch *sehr schwache Basen*, wie *Magnesiumhydroxyd*, Chloroform und *ameisensaures* Salz liefert. Starke Basen, wie Kalilauge, bilden auch aus Chloroform Formiat.

Erwärmt man Chloralhydrat mit gelbem Schwefelammonium, so färbt sich die Lösung rot, Chloroform gibt die Reaktion nicht.

Zur quantitativen Bestimmung des Chloralhydrats wird das das Chloral enthaltende Destillat mit überschüssiger chlorefreier Kalilauge einige Zeit am Rückflusskühler gekocht und das entstandene Chloralkalium gewichtsanalytisch oder massanalytisch nach *Volhard* bestimmt.

Mit dem gleichen Gewicht Campher bei gelinder Wärme zusammengerieben, bildet Chloralhydrat eine klare, öartige Flüssigkeit, das *Chloralkamphertiniment*.

Eine Lösung von 5 T. Chloralhydrat in 2 T. Wasser dient in der Mikroskopie zum Aufhellen pflanzlicher Schnitte.

Chloralalkoholat $\text{CCl}_3\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{C}}}$ ist das Hauptprodukt der Einwirkung

von Chlor auf Alkohol und entsteht aus Chloral und Alkohol. Es schmilzt bei 65° , siedet bei 114° , verflüssigt sich mit Wasser in Berührung und geht allmählich in Chloralhydrat über, das sich dann im Wasser löst.

Versüsster Salzgeist, Spiritus aetheris chlorati, enthält als wesentlichsten Bestandteil *Chloralhydrat* und *Chloralalkoholat*, neben wechselnden Mengen von *Chloräthyl*, *höheren Chlorsubstitutionsprodukten* des *Aethans*, *Acetaldehyd*, *Essigsäureäthyläther*, *Acetal*, *Chlorsubstitutionsprodukten* des *Acetals* und anderen Verbindungen.

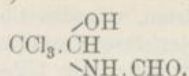
Zu seiner Darstellung werden 25 T. rohe Salzsäure mit 100 T. Weingeist gemischt und in einen Kolben von 500 T. Rauminhalt gegossen, der mit haselnussgrossen Stücken Braunstein vollständig gefüllt ist. Alsdann wird die Mischung der Destillation im Wasserbade unterworfen, bis 100 T. übergegangen sind. Falls das Destillat sauer ist, wird es mit gebrannter Magnesia neutralisiert und aus dem Wasserbade rektifiziert.

Der versüsste Salzgeist ist eine klare, neutrale, farblose Flüssigkeit, welche das spez. Gewicht 0,838—0,842 besitzt.

Amylenchloral, Dormiol, $\text{CCl}_3\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}}$, entsteht aus

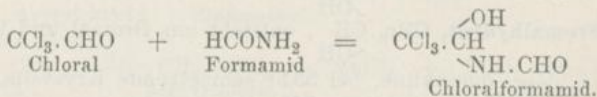
molekularen Mengen Chloral und Amylenhydrat als farblose, ölige Flüssigkeit von campherartigem Geruch, kühlend-brennendem Geschmack und dem spez. Gewicht 1,24. In Alkohol, Aether, Aceton und fetten Oelen löst sich Dormiol in jedem Verhältnis, in kaltem Wasser ist es wenig löslich, kochendes Wasser löst es unter Zersetzung.

Chloralammoniak, $\text{CCl}_3\overset{\text{OH}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}$, scheidet sich aus einer abgekühlten Lösung von Chloral in Chloroform beim Einleiten von Ammoniak aus. Es schmilzt bei 63° .

Chloralformamid, Chloralum formamidatum,

Molekulargewicht = 192,43.

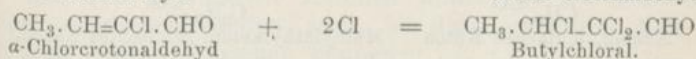
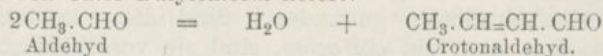
Chloralformamid entsteht durch direkte Addition der beiden Komponenten.



Chloralformamid bildet farblose, glänzende, geruchlose, schwach bitter schmeckende Krystalle, welche sich langsam in etwa 20 T. kaltem Wasser, sowie in 1,5 T. Weingeist lösen. Beim Erwärmen mit Wasser wird es in seine Komponenten gespalten. Es schmilzt bei 114–115°. Beim Erwärmen mit Natronlauge gibt Chloralformamid eine trübe, unter Abscheidung von Chloroform sich klärende Lösung, deren Dämpfe rotes Lakmuspapier bläuen.

Die Prüfung auf Salzsäure, Chloralalkoholat und feuerbeständige Verunreinigungen ist wie bei Chloralhydrat auszuführen.

Butylchloral, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CHO}$, entsteht beim Einleiten von Chlor in Paraldehyd. Der Aldehyd kondensiert zuerst zu Crotonaldehyd, der dann zu α -Chlorcrotonaldehyd chloriert wird und durch Addition von Chlor Butylchloral liefert:



Butylchloral ist eine farblose, dem Chloral ähnliche, bei 163–165° siedende Flüssigkeit. Mit Wasser liefert das Butylchloral:

Butylchloralhydrat, Butylchloralum hydratum, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2$.

$\begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \text{CH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$. Dasselbe bildet dünne, weisse, seidenglänzende, bei 78° schmelzende Blättchen von eigentümlich süßlichem Geruche und brennendem, bitterlichem Geschmack. Sie lösen sich in etwa 30 T. kaltem, leichter in heissem Wasser, reichlich in Weingeist und Aether, weniger leicht in Chloroform. Beim Erhitzen entwickelt Butylchloralhydrat stechende, Atmungsorgane und Schleimhäute reizende Dämpfe. Mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, scheidet es ölartige Tröpfchen aus. Seine wässrige Lösung schwärzt ammoniakalische Silberlösung. Die weingeistige Lösung ist wie bei Chloralhydrat auf Salzsäure zu prüfen. Mit konzentrierter Schwefelsäure gelinde erwärmt, soll eine Färbung nicht auftreten. Erhitzt, muss es ohne Rückstand sich verflüchtigen.

Tribromacetaldehyd, Bromal, $\text{CBr}_3\cdot\text{CHO}$, entsteht in ähnlicher Weise aus Alkohol und Brom, wie das Chloral aus Alkohol und Chlor gebildet wird. Es ist eine farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 3,34, welche bei $172-173^\circ$ siedet. Mit Kalilauge erwärmt liefert das Bromal Bromoform und Kaliumformiat. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Tribromessigsäure, $\text{CBr}_3\cdot\text{COOH}$.

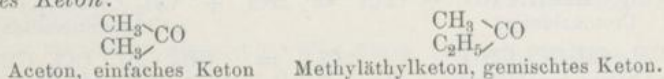
Bromalhydrat, $\text{CBr}_3\cdot\text{CH} \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$, entsteht aus Bromal und Wasser und bildet farblose, monokline, bei $53,5^\circ$ schmelzende Krystalle.

Bromalalkoholat, $\text{CBr}_3\cdot\text{CH} \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, krystallisiert in farblosen, bei 44° schmelzenden Nadeln.

Monojodacetaldehyd, $\text{CH}_2\text{J}\cdot\text{CHO}$, bildet sich aus Aldehyd, Jod und Jodsäure und ist eine bei 80° sich zersetzende Flüssigkeit. Das dem Chloral und Bromal entsprechende Trijodderivat des Aldehyds ist nicht bekannt.

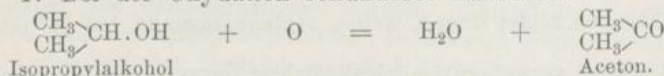
G. Ketone $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$.

Die Ketone, die nächsten Oxydationsprodukte der sekundären Alkohole, sind isomer mit den Aldehyden, mit denen sie die auf S. 99 ff. aufgezählten Reaktionen gemeinsam haben. Sie enthalten die zweiwertige Carboxylgruppe $=\text{C}=\text{O}$ an zwei einwertige Alkoholradikale gebunden. Sind diese beiden Alkyle gleich, so hat man ein *einfaches*, sind sie verschieden, ein *gemischtes Keton*:

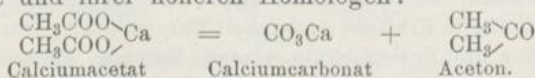


Ketone treten bei der trockenen Destillation von Holz, von Zucker und vielen anderen Kohlenstoffverbindungen auf. Ihre wichtigsten Bildungsweisen sind folgende:

1. Bei der Oxydation sekundärer Alkohole:



2. Durch Destillation der Calcium- oder Baryumsalze der Essigsäure und ihrer höheren Homologen:



Destilliert man ein Gemisch äquimolekularer Mengen zweier versch. Salze, so entstehen gemischte Ketone:

