

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, $\text{CBr}_3\cdot\text{COOH}$.

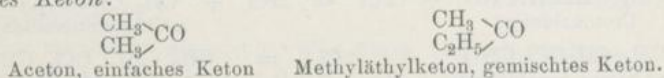
Bromalhydrat, $\text{CBr}_3\cdot\text{CH} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{smallmatrix}$, entsteht aus Bromal und Wasser und bildet farblose, monokline, bei $53,5^\circ$ schmelzende Krystalle.

Bromalalkoholat, $\text{CBr}_3\cdot\text{CH} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, 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.

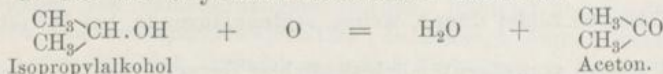
G. Ketone $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$.

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*:

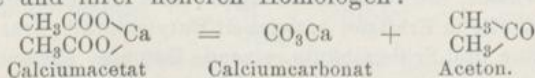


Ketone treten bei der trockenen Destillation von Holz, von Zucker und vielen anderen Kohlenstoffverbindungen auf. Ihre wichtigsten Bildungsweisen sind folgende:

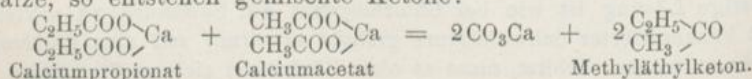
1. Bei der Oxydation sekundärer Alkohole:



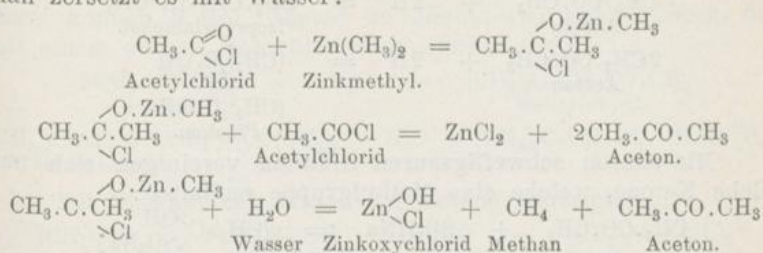
2. Durch Destillation der Calcium- oder Baryumsalze der Essigsäure und ihrer höheren Homologen:



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

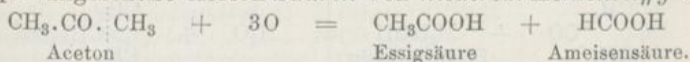


3. Durch Einwirkung der Zinkalkyle auf die Säurechloride. Das dabei (vergl. S. 61) entstehende Additionsprodukt lässt man entweder auf ein zweites Molekül Säurechlorid reagieren, oder man zersetzt es mit Wasser:

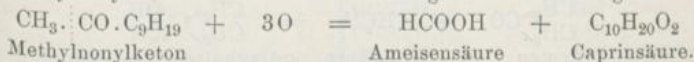
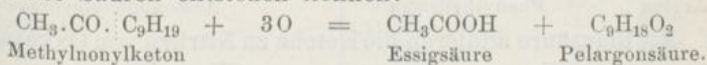


4. Durch Spaltung von β -Ketoncarbonsäuren, wie Acetessigsäure: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} = \text{CO}_2 + \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
Acetessigsäure Aceton.

Die Ketone mit bis zu 13 Kohlenstoffatomen sind farblose, aromatisch-ätherisch riechende, destillierbare Flüssigkeiten, die kohlenstoffreicher sind krystallisierbare feste Stoffe. Sie vermögen ammoniakalische Silberlösung nicht zu reduzieren, denn sie sind nicht so leicht oxydierbar, wie die Aldehyde. Bei Anwendung stärkerer Oxydationsmittel findet die Oxydation durch Aufspaltung des Kohlenstoffkernes an der Carbonylgruppe statt, die Spaltungsstücke liefern Säuren von niederem Kohlenstoffgehalt:

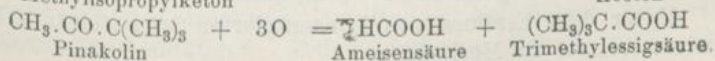
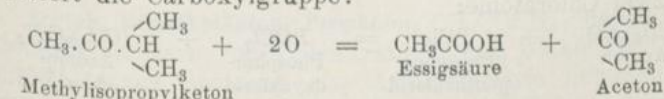


Bei den gemischten Ketonen findet die Aufspaltung an beiden möglichen Stellen statt, so dass eventuell vier verschiedene Säuren entstehen können:



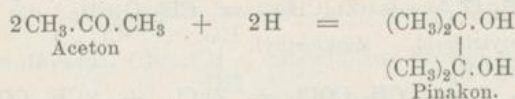
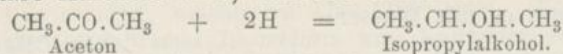
In welcher Richtung die Reaktion vorwiegend verläuft, hängt mehr von der Temperatur, als von dem Oxydationsmittel ab.

Ist eines der Alkoholradikale sekundär, so wird es als Keton abgespalten, das dann weiter oxydiert werden kann, mit einem tertiären Alkoholradikal bleibt das Carbonyl verbunden und liefert die Carboxylgruppe:

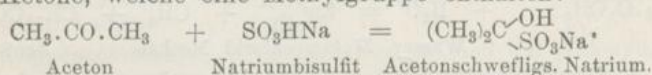


mittels verd. Schwefelsäure oder Alkalien,

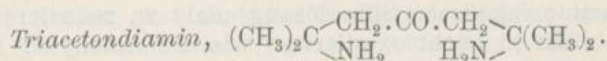
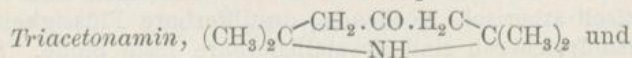
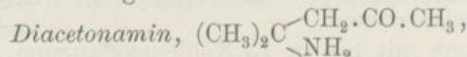
Rauchende Salpetersäure führt die Ketone unter Spaltung in Nitroethane über. Naszierender Wasserstoff führt die Ketone in sekundäre Alkohole über, daneben entstehen Pinakone:



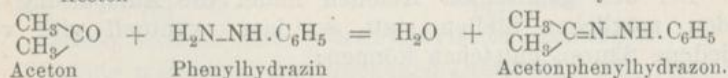
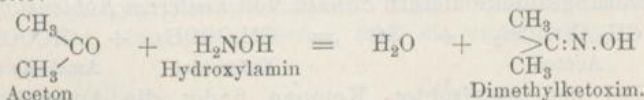
Mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigen sich nur solche Ketone, welche eine Methylgruppe enthalten:



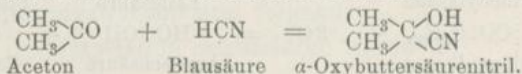
Durch Einwirkung von Ammoniak auf Aceton entstehen



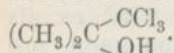
Mit Hydroxylamin entstehen *Ketoxime*, mit Phenylhydrazin *Hydrazone*:



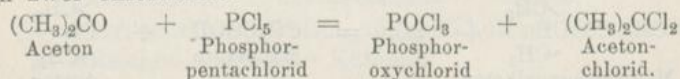
Mit Blausäure addieren die Ketone zu Nitrilen von Oxy Säuren:



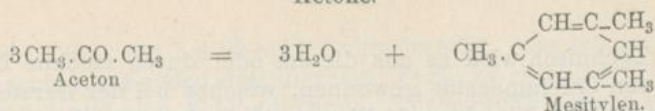
Mit Chloroform kondensiert Aceton bei Gegenwart von Aetznatron zu *Acetonchloroform*, tertiärem Trichlorbutylalkohol,



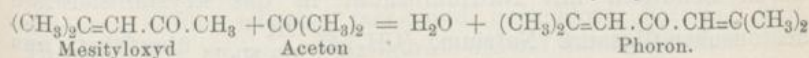
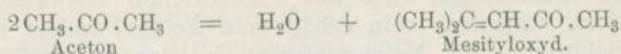
Phosphorpentachlorid ersetzt das Carbonylsauerstoffatom durch zwei Chloratome:



Unter dem Einfluss von konzentrierter Schwefelsäure kondensiert Aceton zu Mesitylen:



Bei Gegenwart von Chlorzink, Salzsäure oder Schwefelsäure können 2 Mol. Aceton zu *Mesityloxyd* kondensieren, das mit einem dritten Molekül Aceton *Phoron* liefert:



Mit Merkaptanen bilden die Ketone Merkaptole:

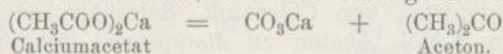


Schmelz- und Siedepunkte einiger Ketone.

		Schmelzpunkt	Siedepunkt
Aceton, Dimethylketon, Propanon . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	-94°	56,5°
Methyläthylketon, Butanon	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	—	81°
Diäthylketon, <i>Propion</i> [3-Pentanon] . . .	$\text{CO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	—	103°
Methylpropylketon [2-Pentanon]	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$	—	102°
Methylisopropylketon [<i>Methylbutanon</i>] . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	—	96°
Pinakolin [<i>Methyltertärbutylketon</i>]	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$	—	106°
Di-n-Propylketon, <i>Butyron</i>	$\text{CO}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	—	144°
Di-isopropylketon, <i>Tetramethylaceton</i>	$\text{CO}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$	—	124°
Methyloenanthon, <i>Methylhexylketon</i>	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}$	—	171°
Methylheptylketon	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_7\text{H}_{15}$	-15°	193°
Methylnonylketon	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_9\text{H}_{19}$	+15°	225°
n-Capron	$\text{CO}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$	14,6°	226°
Tetraäthylaceton	$\text{CO}[\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	—	203°
Oenanthon	$\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$	30°	263°
Caprylon	$\text{CO}(\text{C}_7\text{H}_{15})_2$	40°	—
Caprinon	$\text{CO}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$	48°	—
Methylpentadecylketon aus Palminsäure	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{15}\text{H}_{31}$	48°	244° bei 100 mm
Methylhexadecylketon aus Magarinsäure	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{33}$	52°	252° „ 100 „
Methylheptadecylketon aus Stearinsäure	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35}$	55°	265° „ 100 „
Lauron	$\text{CO}(\text{C}_{11}\text{H}_{23})_2$	69°	—
Myriston	$\text{CO}(\text{C}_{13}\text{H}_{27})_2$	76°	—
Palmiton	$\text{CO}(\text{C}_{15}\text{H}_{31})_2$	83°	—
Stearon	$\text{CO}(\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2$	88°	—

Aceton, Dimethylketon, Propanon, CH_3COCH_3 , findet sich bei Acetonurie im Harn von Fieberkranken und Diabetikern; wahrscheinlich durch Spaltung von Acetessigsäure entstanden. Es entsteht bei der trocknen Destillation des Holzes und vieler Kohlenstoffverbindungen. Daher findet es sich im rohen Holz-

geist. Technisch wird es aus diesem oder durch trockne Destillation von Calciumacetat gewonnen, welches bei der Darstellung von Anilin aus Nitrobenzol, Eisen und Essigsäure abfällt:



Das Rohdestillat wird mit Chlorcalcium entwässert und fraktioniert. Chemisch rein erhält man Aceton, indem man es durch Schütteln mit Natriumbisulfit in das krystallisierende acetonschweflige saure Natrium, $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$, überführt, aus dem es durch konzentrierte Sodalösung wieder abgeschieden wird. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird es dann rektifiziert.

Aceton, Acetonum, ist eine klare, farblose, leicht bewegliche, neutrale, flüchtige, entzündliche und mit leuchtender, nicht russender Flamme verbrennliche Flüssigkeit von durchdringendem, ätherischem Geruche und kampherartigem Geschmacke. Aceton siedet bei $56,5^\circ$ und besitzt das spez. Gewicht 0,800—0,810. In Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform und Oelen ist es in jedem Verhältnis klar löslich.

Mit gleichviel Wasser muss Aceton sich klar ohne Abscheidung brenzlicher Oele mischen. Die wässrige Lösung darf blaues Lakmuspapier nicht verändern und ammoniakalische Silberlösung bei gelindem Erwärmen nicht schwärzen. Beim Verdampfen auf dem Wasserbade bleibe kein Rückstand.

Aceton liefert mit Jodjodkalium die Jodoformreaktion. Im Harn weist man es nach, indem man von 100 cc desselben einige cc abdestilliert. Da in diabetischem Harn auch Alkohol zugegen sein kann, der ebenfalls mit Jodjodkalium Jodoform liefern würde, macht man das auf Aceton zu prüfende Destillat mit *Ammoniak* schwach alkalisch, fügt *Jodjodammonium* hinzu und erwärmt gelinde. Unter diesen Bedingungen liefert wohl Aceton, nicht aber Alkohol Jodoform.

Ein anderer Teil des Destillates wird mit sehr verdünnter Natriumnitroprussidlösung und etwas Natronlauge versetzt: rotbraune, nach dem Neutralisieren mit Essigsäure in Purpurrot übergehende Färbung.

Den Rest des Destillates fügt man zu einer Mischung von Quecksilberchloridlösung mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge. Bei Gegenwart von Aceton ist das klare Filtrat quecksilberhaltig, schwärzt sich also mit Schwefelwasserstoff.

Methylheptylketon, $\text{CH}_3\text{COC}_7\text{H}_{15}$, kommt in geringer Menge im *Rautenöl* von *Ruta graveolens*, vor, dessen Hauptbestandteil **Methylnonylketon**, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}_9\text{H}_{19}$, ist. Im *algerischen Rautenöl* findet sich jenes in reichlicherer Menge.

Aldehydalkohole, Ketonalkohole, Polyaldehyde, Polyketone.

Oxydiert man Glykol mit Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart eines Ferrosalzes, so entsteht Glykolylaldehyd, Aethanolal,

$\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHO}$, ein bei $95-98^\circ$ schmelzender, süß schmeckender, im Vacuum unzersetzt destillierbarer Stoff. Er enthält ein Alkoholhydroxyl und eine Aldehydgruppe. Solche Stoffe heissen *Aldehydalkohole*. Durch Reduktion geht er in Glykol, durch Oxydation in Glykolsäure, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{COOH}$ über. Durch verdünnte Natronlauge wird er zu *Tetrose*, durch Sodalösung zu *Acrose* kondensiert.

Aldol, β -Oxybuttersäurealdehyd, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$, entsteht, wie bereits S. 101 ausgeführt, durch Kondensation von Acetaldehyd. Aldol ist eine farb- und geruchlose, bei 77° unter 16 mm Druck siedende Flüssigkeit, die bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck grösstenteils in Wasser und *Crotonaldehyd*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CHO}$, zerfällt. Ein Vertreter der *Ketonalkohole* ist der

Acetonalkohol, Propanolon, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, ein bei 145 bis 150° siedendes farbloses Oel, das aus Monochloraceton durch Behandeln mit Wasser und Baryumcarbonat, sowie aus Propylen glykol durch vorsichtige Oxydation mit Bromwasser entsteht. Ferner gehört hierher der aus Bromäthylacetessigester durch Kochen mit Salzsäure entstehende **Acetopropylalkohol**, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$. Bei der Oxydation liefert er *Laevulinsäure*.

Durch gemässigte Oxydation mit Salpetersäure liefert das Glykol neben Glykolsäure und Glyoxylsäure **Glyoxal**, **Aethandial**, den *Dialdehyd* des Glykols und der Oxalsäure, eine amorphe, zerfliessliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Masse. Mit

Ammoniak liefert es Glyoxalin, $\begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{NH} \\ \parallel \quad \diagdown \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \quad \text{CH} \end{array}$ und etwas Glykosin,

$\begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{NH} \\ \parallel \quad \diagdown \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \quad \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CH} \\ \parallel \quad \diagdown \quad \parallel \quad \diagdown \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \quad \text{N} \text{---} \text{CH} \end{array}$. Blausäure bildet aus Glyoxal das Nitril der Traubensäure.

Brenztraubensäurealdehyd, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHO}$, und **Laevulinsäurealdehyd**, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$, sind *Aldehydketone*.

Von den *Diketonen* ist das wichtigste das **Acetylaceton**, 2,5-Hexandion, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\cdot\text{CH}_2\text{COCH}_3$, eine angenehm riechende, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit, die bei 194° siedet. Vom Acetylaceton kann man leicht zu Derivaten der Furan-, Thiophen- und Pyrrolgruppe gelangen.

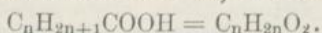
Unter den intermediären Oxydationsprodukten des Glycerins verdient der **Glycerinaldehyd**, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}\cdot\text{OH}\cdot\text{CHO}$, Erwähnung. Er bildet bei 138° schmelzende Nadeln und entsteht aus dem *Glycerinacetal*, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure. Glycerinacetal wird durch Oxydation von *Acroleinacetal* mit Permanganat dargestellt. Bei Gegenwart von Aetznatron kondensiert Glycerinaldehyd zu *inaktiver Acrose*.

Die Aldehyd- und Ketonalkohole der vier- und mehratomigen Alkohole werden in dem Kapitel *Kohlehydrate* besprochen werden.

H. Carbonsäuren.

Die primären Alkohole liefern bei der Oxydation zunächst, wie wir S. 60 sahen, einen Aldehyd, bei weiterer Oxydation eine organische Säure mit derselben Anzahl Kohlenstoffatome im Molekül, wie sie der Alkohol enthielt. Bei diesen Reaktionen geht die primäre Alkoholgruppe $-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ in die Aldehydgruppe $-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{—} \\ \text{H} \end{array}$, und diese weiter in die Carboxylgruppe $-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{—} \\ \text{OH} \end{array}$ über. Die *Carboxylgruppe* ist also charakteristisch für diese *Carbonsäuren*, die man sich dadurch von den Kohlenwasserstoffen abgeleitet denken kann, dass in diesen Wasserstoff durch Carboxyl ersetzt ist. Je nachdem, ob dabei eine oder mehrere Carboxylgruppen eingetreten sind, unterscheidet man diese Säuren in Mono-, Di-, Tri- und Polycarbonsäuren. Der Wasserstoff der Carboxylgruppe ist durch Metalle und durch Alkoholradikale ersetzbar, wodurch Salze bezüglich Ester entstehen. Die Basizität der organischen Säuren bestimmt sich daher durch die Anzahl der vorhandenen Carboxylgruppen.

1. Einbasische Carbonsäuren, Monocarbonsäuren,



Die hierher gehörigen Säuren heissen von ihrem Anfangsgliede auch Säuren der *Ameisensäurereihe* oder, von dem erstbekannten zweiten Gliede, der *Essigsäurereihe*. Weil sie Verbindungen des Carboxyls mit einem Alkyl sind, heissen sie Alkylcarbonsäuren, Wegen ihres Vorkommens in den Fetten nennt man sie *Fettsäuren*, *Säuren der aliphatischen Reihe*.

Säuren der Essigsäurereihe finden sich in grosser Verbreitung im Tierreich und Pflanzenreich, teils als freie Säuren vor, teils als Salze; noch viel reichlicher finden sich diese Säuren in Form von Estern in den Fetten, Wachsarten usw.

Die Säuren der Essigsäurereihe entstehen:

1. Durch Oxydation der einwertigen primären Alkohole:



2. Trägt man Natrium in Zinkalkyl ein, so entsteht eine Lösung von Natriumalkyl in Zinkalkyl. Leitet man in diese