



Ten drugi punkt widzenia pozwala na włączenie do tejże kategorii także i wodników, tak często spotykanych w związkach organicznych.

Etery alkoholów wielowodorotlenowych.

Etery te mogą być niepełne i pełne, np.:



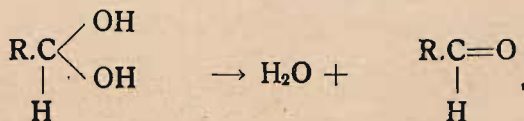
Pierwsze zachowują się jak alkohole i etery, drugie jak etery. Tlenki organiczne (patrz str. 69) mogą być również rozpatrywane jako etery wewnętrzne; w swych reakcjach więcej zgodne z eterami są tlenki szeregu γ , δ , natomiast α tlenki, jak widzieliśmy, ulegają takim przemianom, do których typowe etery nie są zdolne.

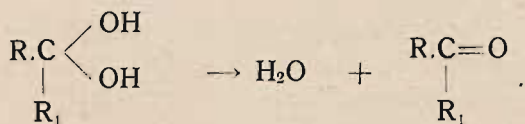
ALDEHYDY I KETONY.

W dziale pochodnych chlorowcowych węglowodorów mieliśmy sposobność wspomnieć o rodnikach aldehydowych i ketonowych (patrz str. 42, 43):



Z nich możemy wyprowadzić aldehydy i ketony przez wysycenie dwóch wolnych wartościowości grupami wodorotlenowymi i odjęcie cząsteczki wody:





Porównywając wzór aldehydów ze wzorem ketonów, nie-
trudno zauważyć ich znaczne podobieństwo: widzimy, że w oby-

dwóch znajduje się grupa karbonylowa: $\begin{array}{c} | \\ \text{C=O} \\ | \end{array}$, związana w aldehy-
dach z jednym alkylem i wodorem, w ketonach — z dwoma alky-
lami. To też znamy szereg reakcyj, którym jednakowo podlegają
obiedwie te klasy związków i dlatego możemy je rozpatrywać
wspólnie, z zastrzeżeniem podkreślenia różnic tam, gdzie one wy-
stępują.

Podobnie jak spotykaliśmy alkohole jedno i wielowodorotle-
nowe, tak aldehydy i ketony możemy podzielić, w zależności od

liczby grup $\begin{array}{c} | \\ \text{C=O} \\ | \end{array}$ w ich cząsteczce, na jedno i wielokarbonyłowe.

W jednokarbonyłowych ketonach rozróżniamy ketony proste o jedna-
kowych alkylach i mieszane — o alkylach różnych.

Słownik two. Pochodzenie wyrazu aldehyd jest na pierw-
szy rzut oka zupełnie zagadkowe. Jak wiemy, aldehydy są to pro-
dukty utlenienia alkoholów pierwszorzędnych; jeżeli porównamy
wzór sumaryczny aldehydu ze wzorem odpowiadającego mu alko-
holu, np. aldehydu octowego $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ze wzorem alkoholu etylowego
 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, to pokaże się, że aldehyd jest o dwa atomy wodoru od alko-
holu uboższy, formalnie więc można stać na stanowisku, że alde-
hyd jest to odwodorniony alkohol, co w języku łacińskim brzmi
„a l-c o h o l d e h y d-rogenatus”; gdy z pierwszego wyrazu weźmie-
my pierwszą sylabę i zestawimy ją z dwiema pierwszymi sylabami wy-
razu drugiego, to zagadka zostanie rozwiązana. Związki tej klasy
nazywamy w ten sposób, że do wyrazu aldehyd dodajemy nazwę
kwasu, na który utlenia się dany aldehyd, np. aldehyd mrówkowy,
aldehyd octowy i t. d.

Słownictwo ketonów jest podobne do nomenklatury eterów:
składa się z wyrazu keton i nazwy przymiotnikowej reszt węglowo-

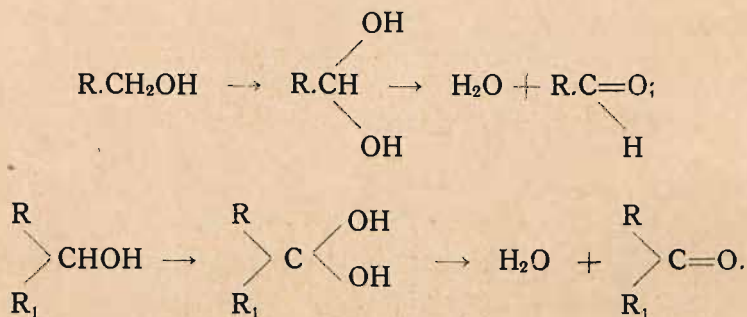
dorowych, np. keton dwumetylowy, keton metylowoetylowy. Sam wyraz keton pochodzi od łacińskiej nazwy octu — „acetum”.

W słownictwie Genewskiem podstawą jest węglowodór o tej samej liczbie atomów węgla i tejże budowie, co aldehyd lub keton; dla oznaczenia aldehydu do nazwy węglowodoru dodajemy końcówkę „al”, dla ketonu — „on” ze wskazaniem liczbą pozycji karbonylu: metanal, propanal, metanon, propanon.

Izomerja. Sprawa izomerji rozwiązuje się bardzo łatwo: ponieważ każdy alkohol pierwszorzędny utlenia się na aldehyd, a każdy alkohol drugorzędny — na keton, przeto liczba aldehydów odpowiada liczbie alkoholów pierwszorzędnych, liczba zaś ketonów — liczbie alkoholów drugorzędnych.

O t r z y m y w a n i e:

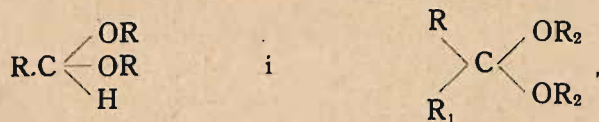
1. Z alkoholów pierwszo i drugorzędnych przez ich utlenienie:



O tym sposobie mówiliśmy już kilkakrotnie, bliżej rozpatrzyliśmy go w rozdziale o alkoholach (patrz str. 51, 52). Ma on dosyć duże znaczenie praktyczne dla otrzymywania aldehydów, dla ketonów zaś znacznie mniejsze, gdyż wytwarzanie alkoholów drugorzędnych jest kosztowne.

Należy zwrócić uwagę, że przebieg reakcji utlenienia, w którym zakładamy tworzenie się produktu przejściowego, mającego dwie grupy wodorotlenowe przy jednym atomie węgla, nie został przez nas dotychczas należycie umotywowany. Na sprawę tę rzuca dosyć wyraźne światło fakt, że zdolne są do istnienia związki, zawierające przy jednym węglu dwie grupy oksyalkylove — OR, które należy uważać za pochodne grupy OH. Skoro tak, to wydaje się uprawnionem twierdzenie, że mogą się też tworzyć i związki, mające

przy jednym węglu dwie grupy OH, lecz są one tak nietrwałe, że ulegają natychmiast dalszej reakcji. Połączenia typów:



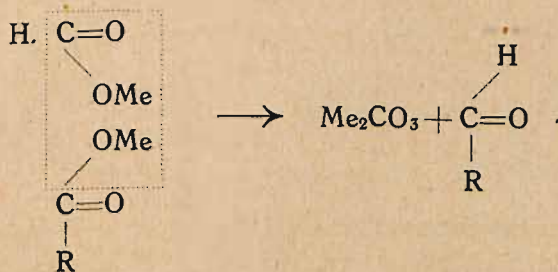
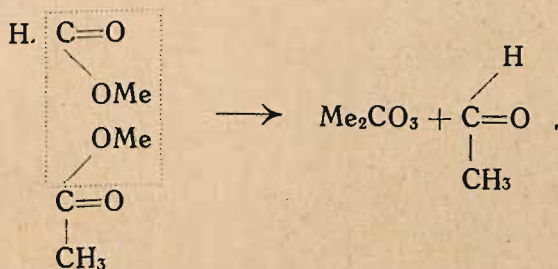
nazywają się acetalami; otrzymują się z odpowiednich pochodnych chlorowcowych i alkoholanów, np.:



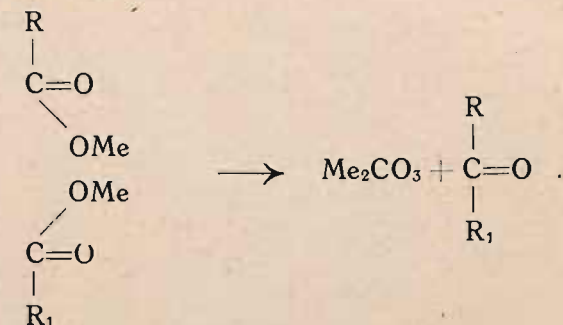
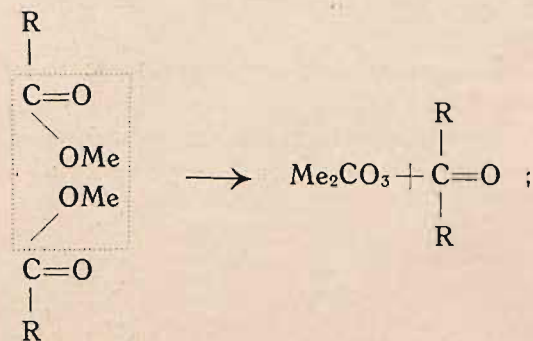
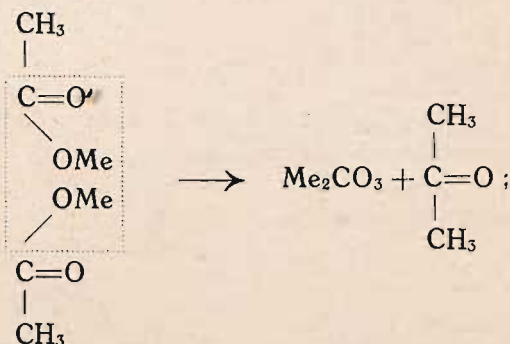
mogą być również wytwarzane i inaczej, np. wprost z aldehydów lub ketonów i alkoholanów w obecności chlorowodoru, lub bezwodnego kwasu octowego.

2. Z soli kwasów jednokarboksylowych; w praktyce z soli wapniowych lub barowych:

a) przez prażenie mieszaniny mrówczanu z solą innego kwasu otrzymujemy aldehydy (Piria, Limpricht):



b) przez suchą destylację soli jednego kwasu powstają ketony proste; z mieszaniny soli dwóch kwasów, wyłączając mrówkowy, — ketony mieszane (Williamson):

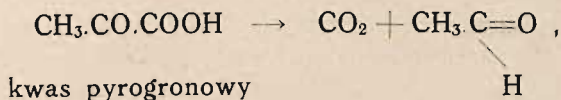


Oprócz wypisanych produktów, tworzy się jeszcze w reakcji pierwszej, kosztem soli kwasu, użytego obok mrówczanu, keton pro-

sty. w reakcji ostatniej — wskutek współdziałania cząsteczek soli jednego kwasu — dwa ketony proste.

3. Z ketonokwasów przez ogrzewanie ich samych, lub z kwasami mineralnymi; operacja ta powoduje wydzielenie dwutlenku węgla:

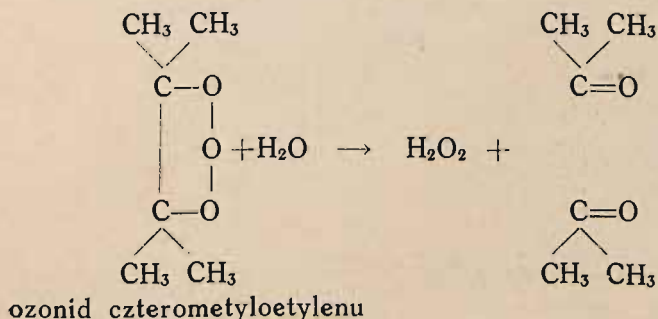
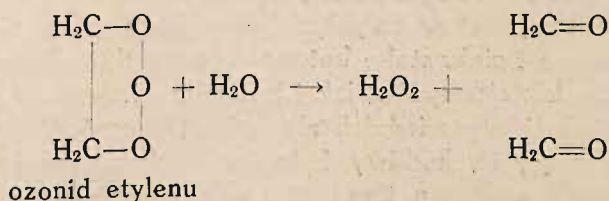
a) z α -ketonokwasów tworzą się aldehydy:

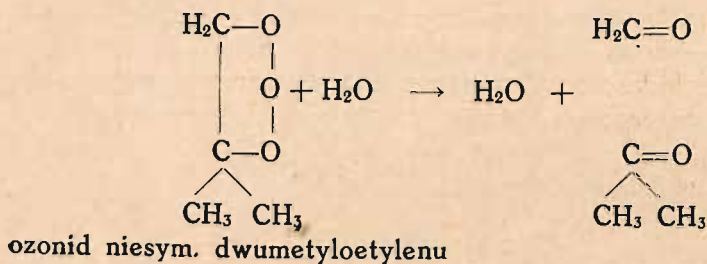


b) z β -ketonokwasów — ketony:

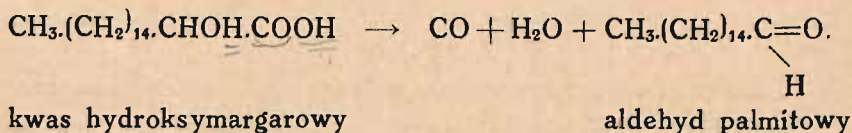


4. Z ozonidów węglowodorów szeregu etylenu (to jest ze związków, wytworzonych przez przyłączenie się ozonu do tych węglowodorów) pod wpływem wody. Zależnie od budowy ozonidu można otrzymać aldehyd, keton, lub obydwa te związki razem:





5. Aldehydy można również otrzymywać z α -hydroksykwasów, gdy wskutek ogrzewania tracą one cząsteczkę tlenku węgla i wody:



Właściwości fizyczne. Jeden tylko, pierwszy z szeregu, aldehyd mrówkowy jest w zwykłych warunkach gazem, inne aldehydy są to ciecze i ciała stałe; ketony — wszystkie ciekłe. Temperatury wrzenia tak aldehydów, jak i ketonów są niższe w porównaniu z temi stałemi odpowiednich alkoholów; zapach niższych aldehydów jest duszący i szkodliwy, ketonów — dosyć przyjemny, eteryczny; refrakcja atomowa tlenu w grupie karbonylowej = 2,211, jest zatem większa niż tlenu w grupie wodorotlenowej i w eterach (patrz str. 76).

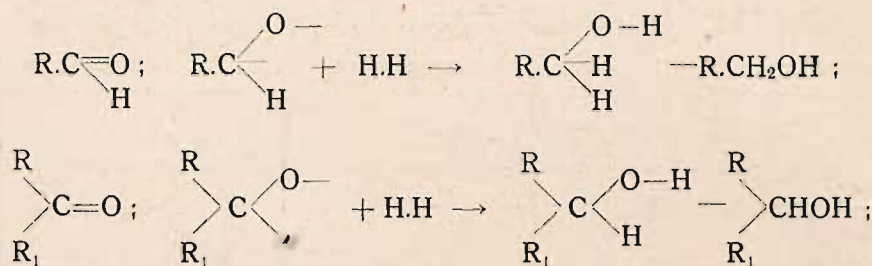
Tabela własności fizycznych aldehydów
i ketonów.

Nazwa aldehydu lub ketonu	W z ó r	Temp. wrzenia	Ciężar właściwy
Aldehyd mrówkowy . .	$\begin{array}{c} \text{H.C=O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	—21	0,815 (—20°)
„ octowy	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C=O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	+20,8	0,780 (20°)
„ propionowy . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{C=O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	49	0,807 (20°)
„ n-masłowy . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_3.(\text{CH}_2)_2.\text{C=O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	74	0,817 (20°)
„ enantowy . . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_3.(\text{CH}_2)_5.\text{C=O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	155	0,850 (20°)
Keton dwumetylowy (ace- ton)	$\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_3$	56,5	0,792 (20°)
Keton metylowoetylowy .	$\text{CH}_3.\text{CO}.\text{C}_2\text{H}_5$	78,6	0,805 (20°)
„ dwuetylowy . . .	$\text{C}_2\text{H}_5.\text{CO}.\text{C}_2\text{H}_5$	101,1	0,821 (15°)
„ metylowopropylowy	$\text{CH}_3.\text{CO}.\text{C}_3\text{H}_7$	102	0,812 (15°)
„ metylowononylowy	$\text{CH}_3.\text{CO}.\text{C}_9\text{H}_{19}$	232	0,826 (20°)

Własności chemiczne.

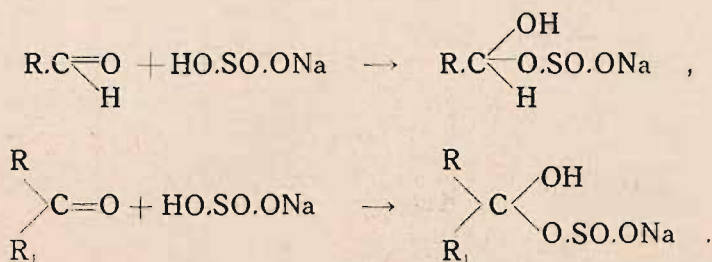
1. Aldehydy i ketony zdolne są do reakcyj przyłączania. Zdolność tę w pewnej liczbie reakcyj tłumaczymy za pomocą przypuszczenia, że z dwóch wiązań pomiędzy węglem i tlenem w grupie karbonylowej jedno ulega przerwaniu, powodując zjawienie się wartościowości wolnej u węgla i u tlenu; dzięki tym wartościowościom ma miejsce przyłączenie.

a) przyłączenie wodoru: z aldehydów powstają alkohole pierwszorzędne, z ketonów — drugorzędne:



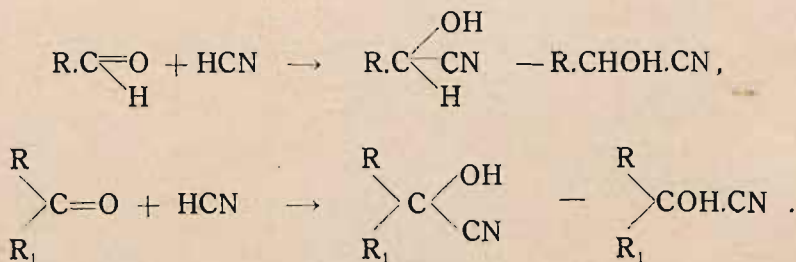
(O powstawaniu pinakonów patrz str. 67).

b) przyłączanie kwaśnego siarczynu sodowego lub potasowego:



Związki te są to ciała stałe, krystaliczne, nierozpuszczalne w stężonych wodnych roztworach tychże siarczynów, jak również i w alkoholu; działając na nie kwasami lub alkalkjami, łatwo otrzymać z powrotem wyjściowy aldehyd czy też keton. Cechy te pozwalają na stosowanie kwaśnych siarczynów w celu wyodrębnienia z mieszanin z innemi ciałami związków karbonylowych oraz następnie na otrzymywanie ich w stanie wolnym.

c) przyłączanie cyjanowodoru:

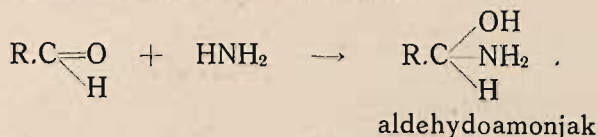


Wytworzone tą drogą związki nazywają się *hydroksynitrylamami* lub *cyjanohydrynami*; służą one do otrzymywania *hydroksykwasów* czyli *alkoholokwasów*.

Dla łatwiejszego zapamiętania powyższych reakcji przyłączenia można ustalić regułę: wodór wiąże się z tlenem, pozostała zaś reszta z węglem.

d) przyłączanie jodków i bromków alkylomagnezowych rozpatrzyliśmy już poprzednio z okazji otrzymywania alkoholów jednowodorotlenowych (patrz str. 52).

e) działanie amonjaku na aldehydy w najprostszej formie przedstawiają dotychczas w sposób następujący:



Produkty otrzymane, noszące miano *aldehydoamonjaków*, nie posiadają, według nowszych poglądów, tak prostej budowy, jak to z równania wypływa. Przeprowadzanie w aldehydoamonjaki bywa stosowane w celu oczyszczenia aldehydów, gdyż związki te są stałe, nierozpuszczalne w eterze, a pod wpływem kwasów wydzielają aldehyd.

Z aldehydem może współdziałać i inna liczba cząsteczek amonjaku, czego przykładem jest reakcja, zachodząca z aldehydem mrówkowym, wyrażana schematem:

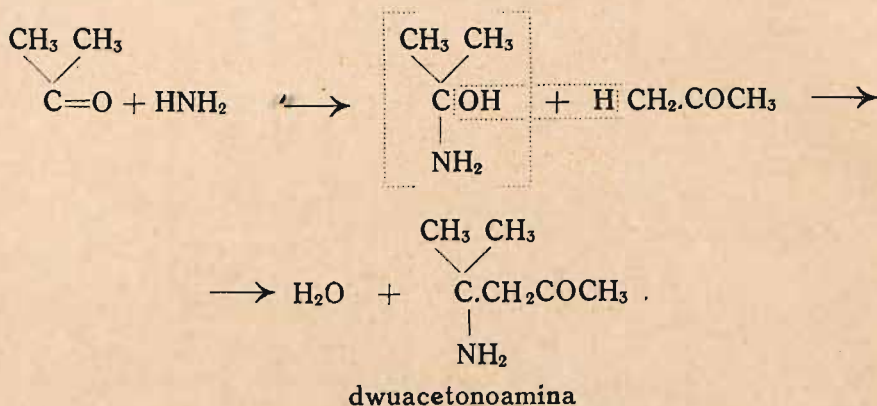


W procesie tym następuje już wydzielenie wody i wytworzenie związku $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, o budowie do tej pory niepoznanej, nazywanego *sześciometylenocztteroaminą* lub *urotropiną*. Produkt ten ma zastosowanie jako wewnętrzny środek dezynfekcyjny.

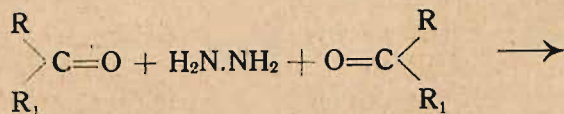
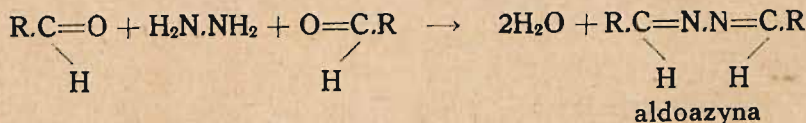
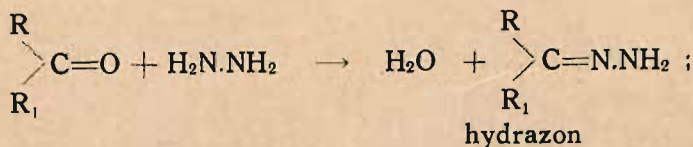
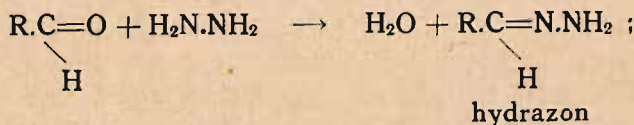
2) Reakcje wymiany:

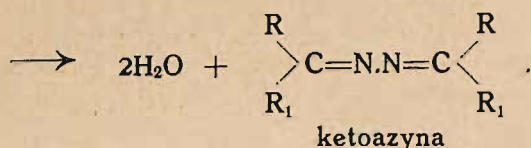
a) działanie amonjaku na ketony: reakcję tę można rozbić na dwa etapy: w pierwszym założyć, że ma miejsce przyłączenie amonjaku tak, jak w aldehydach, w drugim — że kosztem wytworzonej poprzednio grupy OH i atomu wodoru z grupy metylowej nowej czą-

steżki ketonu wydziela się woda, pozostała zaś reszta ketonu zajmuje miejsce grupy wodorotlenowej; w ten sposób wytwarza się związek o charakterze zasadowym — dwuacetonamina:

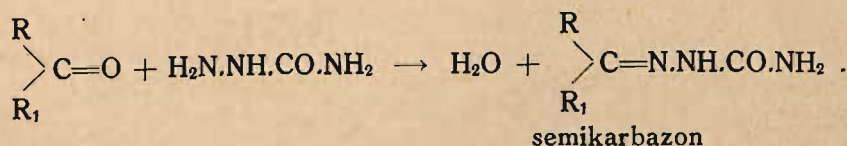
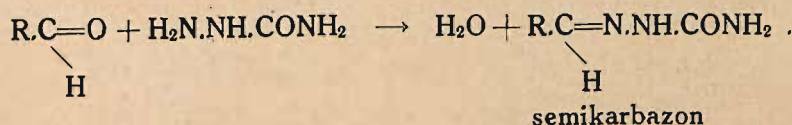
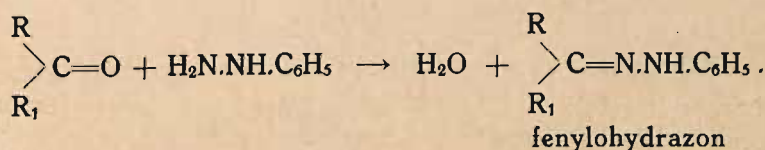
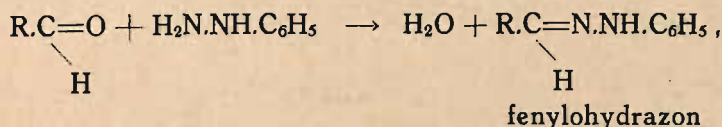


b) działanie hydrazyny i jej pochodnych: hydrazyna może reagować, zależnie od warunków, z jedną lub z dwiema cząsteczkami aldehydu i ketonu; w wypadku pierwszym powstają *hydrazony*, w drugim — *aldoazyny*, bądź *ketoazyny*:

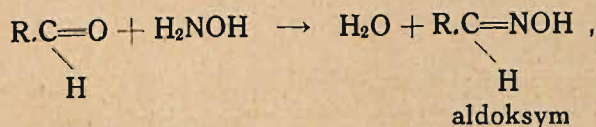


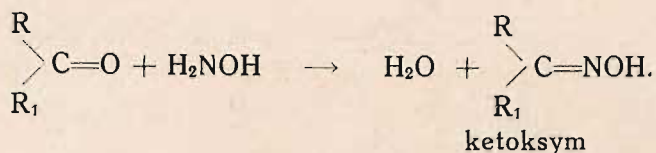


Pochodne hydrazyny, najczęściej w praktyce używana fenylohydrazyna: $\text{H}_2\text{N.NH.C}_6\text{H}_5$ (jednowartościowa reszta C_6H_5 nazywa się fenylem) oraz rzadziej stosowany semikarbazyd: $\text{H}_2\text{N.NH.CONH}_2$, reagują tylko z jedną cząsteczką aldehydu lub ketonu, dając fenylohydrazony i semikarbazon, w myśl równań:

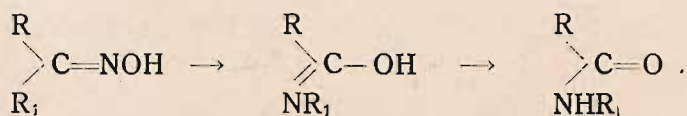


c) działanie hydroksyloaminy: z tlenu karbonylowego i dwóch atomów wodoru hydroksyloaminy wytwarza się woda, miejsce tlenu zajmuje dwuwartościowa reszta $=\text{NOH}$ i powstają aldoksymy albo ketoksymy:





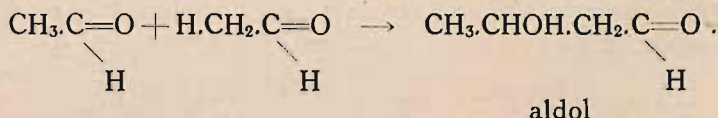
Pod wpływem chlorobezwodnika kwasu octowego ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$) pięciochlororku fosforu, stężonego kwasu siarkowego, ketoksyminy przekształcają się w alkylowane przy azocie aminy kwasów; zjawisko to nosi nazwę przegrupowania Beckmanna (1886) i może być wyrażone w sposób nast.:



Oksyminy i fenylohydrazony głównie, a także i semikarbazony, posiadają doniosłe znaczenie dla charakterystyki aldehydów i ketonów, a czasem i do otrzymywania ich w stanie czystym, związki te bowiem wytwarzają się łatwo, w większości swych przedstawicieli są ciałami krystalicznymi i pod wpływem kwasów hydrolizują, regenerując wyjściowy aldehyd albo keton.

3. Reakcje kondensacji:

Pod wpływem octanów, węglanów alkalicznych lub węglanów ziem alkalicznych oraz rozcieńczonych alkaliów z aldehydu octowego otrzymujemy związek o dwa razy większym od aldehydu wyjściowego ciężarze cząsteczkowym, reagujący jak alkohol i aldehyd, i nie ulegający ani hydrolizie, ani powrotnemu rozpadowi na dwie cząsteczki aldehydu. Te własności związku, nazywanego aldolem (aldehydoalkohol) prowadzą do wniosku, że dwie cząsteczki aldehydu octowego połączyły się ze sobą za pomocą węgla:



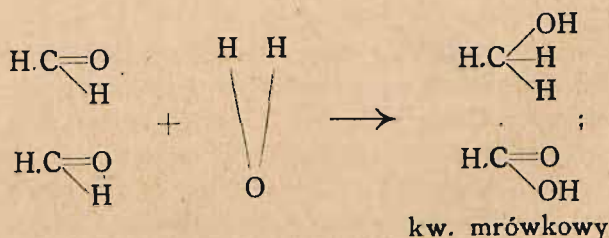
Tego rodzaju reakcję dobrze poznano dla kilku pierwszych aldehydów z szeregu i stwierdzono, że nie są do niej zdolne te alde-

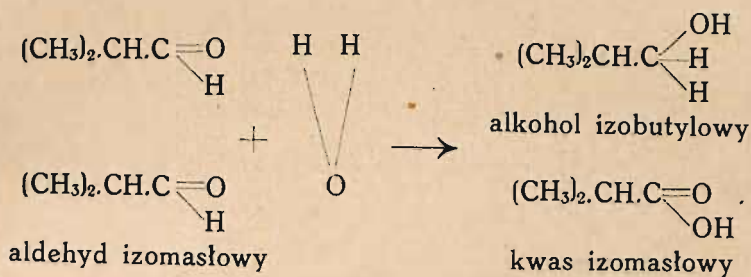
nie utożsamiono z jedną z odmian przestrzennych, rozpowszechnionego w przyrodzie węglowodanu prostego — fruktozy.

Na tym, łatwo odbywającym się pod wpływem środowiska alkalicznego, przebiegu kondensacji, dającym w rezultacie węglowodany proste, została oparta hipoteza, dotycząca wytwarzania się w roślinach krochmalu (B a e y e r), (związku, należącego do grupy węglowodanów najwęższej złożonych), czyli t. zw. reakcji asymilacji, procesu znaczenia podstawowego dla przyrody żywej. Hipoteza zakłada, że pobrany przez rośliny zielone dwutlenek węgla redukuje się na aldehyd mrówkowy, który ulega kondensacji na odpowiedni cukier prosty, ten zaś następnie na krochmal. Nie jesteśmy powołani do gruntownej oceny krytycznej tłumaczenia powyższego, musimy jednak zaznaczyć, że pewne wyniki, wypływające z prac doświadczalnych, wykonanych w tym przedmiocie, nie są z powyższem tłumaczeniem w zgodzie dostatecznej.

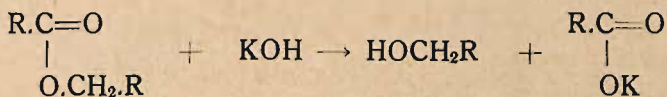
Gdy pod wpływem rozcieńczonych alkaliów aldehydy ulegają aldolizacji, to działanie alkaliów stężonych prowadzi zazwyczaj do wytwarzania się t. zw. smół aldehydowych, materiałów podobnych do żywic, których własności stoją dotychczas na przeszkodzie do ich zbadania; można przypuścić, że są one wytworami daleko posuniętej kondensacji, której prawdopodobnie towarzyszą i inne jeszcze reakcje.

Dla pewnych aldehydów tego szeregu stwierdzono, że pod wpływem ługów, możnaby mniemać, że kosztem wody, jedna ich cząsteczka zostaje zredukowana, druga — utleniona, czego rezultatem jest otrzymanie alkoholu i kwasu (C a n i z z a r o). Jako przykład takiego zachowania się mogą służyć aldehydy mrówkowy i izomasłowy:

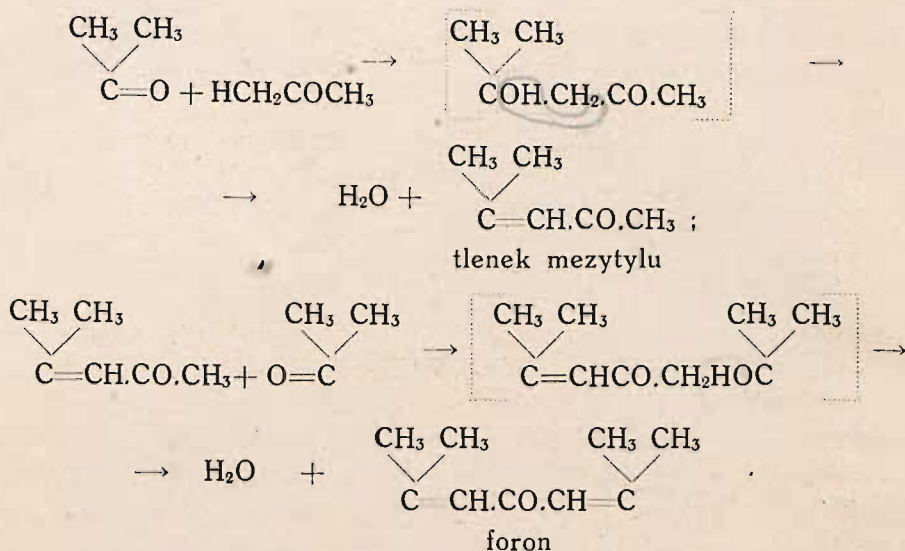




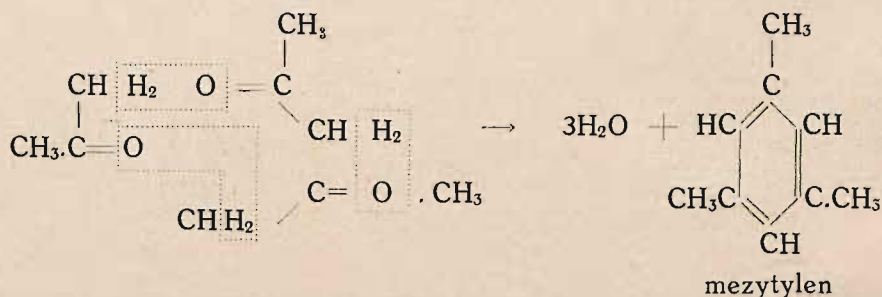
Inne tłumaczenie tej samej reakcji opiera się na przypuszczeniu, że z dwóch cząsteczek aldehydu tworzy się cząsteczka estru, podobnie jak to ma miejsce z aldehydami pod działaniem alkoholu glinowego (T i s z c z e n k o); wytworzony ester pod wpływem ługu hydrolizuje na alkohol i sól kwasu:



Ketony posiadają również zdolność do kondensacji; różnica pod tym względem w stosunku do aldehydów polega na tem, że wytworzony początkowo ketonoalkohol natychmiast traci wodę, wskutek czego produktami kondensacji ketonów nasyconych są ketony nienasycone. Reakcja taka zachodzi łatwo z dwiema i trzema cząsteczkami acetonu pod wpływem KOH lub HCl; gdy przereagują dwie cząsteczki, powstaje keton o jednym wiązaniu podwójnem — tlenek mezytylu, gdy trzy — o dwóch wiązaniach podwójnych — foron:



Stężony kwas siarkowy odciąga od trzech cząsteczek ketonu trzy cząsteczki wody, powodując jednocześnie zamknięcie łańcucha z sześciu atomów węgla, a więc wytworzenie się węglowodoru aromatycznego. Z acetonu otrzymujemy tą drogą trójmetrylobenzol, nazywany mezytylenem:



4. Reakcja polimeryzacji. Doświadczenie uczy, że początkowe człony szeregu aldehydów, lecz nie ketonów, mogą przyłączać swe własne cząsteczki w sposób inny, niż zachodzi to, gdy ma miejsce kondensacja aldolowa.

Dodanie do aldehydu octowego nieznacznej ilości stężonego kwasu siarkowego lub solnego wywołuje silne rozgrzewanie się cieczy. Poddana destylacji, ciecz ta wrze w temp. 124°, a więc o wiele

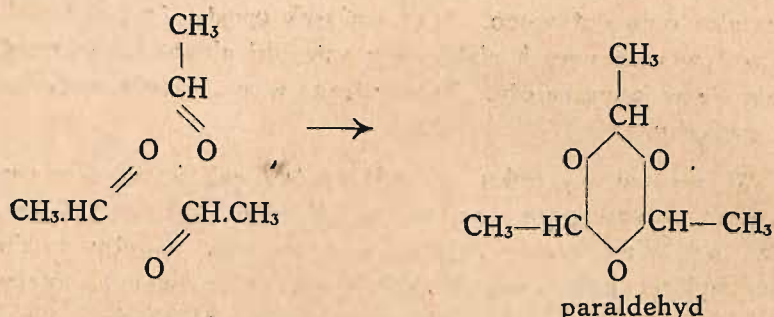
wyżej od użytego aldehydu; analiza i pomiar ciężaru cząsteczkowego prowadzą do wzoru: $C_6H_{12}O_3$, trójkrotnie zatem większego od wzoru aldehydu octowego. Stąd wniosek prosty, że pod katalitycznym wpływem pewnych ciał trzy cząsteczki aldehydu octowego zespala się w jedną całość. Należy teraz wyprowadzić wzór budowy tego związku.

W naszym wypadku osiągniemy ten cel, jeżeli uda się nam rozwiązać zagadnienie, zapomocą atomów jakiego pierwiastka węgla czy tlenu, cząsteczki te się połączyły. Gdyby mechanizm reakcji był tu analogiczny do kondensacji aldolowej, to otrzymany produkt powinien mieć charakter alkoholu i aldehydu. Nie odpowiada to jednak rzeczywistości, gdyż próba na grupę wodorotlenową, cechującą alkohole, jest ujemna: pod działaniem sodu wodór się nie wydziela; zawodzą również i reakcje właściwe aldehydom, jak działanie kwaśnego siarczynu sodowego, hydroksyloaminy, amoniaku. Pięciochlorek fosforu daje, obok tlenochlorku fosforu, chlorek etylidenu: $CH_3.CHCl_2$, co świadczy, że w naszym produkcie na miejscu dwóch atomów chloru stał atom tlenu, tlen ten jednak, jak wypływa z doświadczeń poprzednich, nie wchodzi w skład grupy karbonylowej, nie jest połączony z jednym węglem wiązaniem podwójnym, a więc stanowi łącznik pomiędzy dwoma atomami węgla: $C-O-C$. W ten sposób zostało udowodnione, że połączenie trzech cząsteczek aldehydu octowego ma miejsce za pośrednictwem tlenu, a nie za pośrednictwem węgla. Zupełnie zgodny z tym wnioskiem jest i fakt, że, gdy od produktów kondensacji aldolowej niema powrotu do związku wyjściowego, to omawiane połączenie łatwo rozpada się na trzy cząsteczki aldehydu octowego, jak to zachodzi, jeżeli ogrzewać go z kilkoma kroplami kwasu siarkowego.

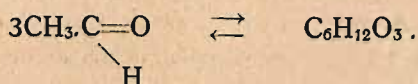
Rozpatrzyliśmy zjawisko, polegające na tem, że jednakowe cząsteczki łączą się w jedną całość tak, iż można z tej całości otrzymać z powrotem składowe jednostki. To łączenie się nazywamy polimeryzacją, rozpad — depolimeryzacją, — związek wytworzony — polimerem, cząsteczkę składową — monomerem.

Cząsteczka tedy aldehydu octowego jest w danym wypadku monomerem, produkt zaś, złożony z trzech tych cząsteczek — poli-

merem, nazywanym paraldehym, wytworzonym w myśl równania:



Jak zaznaczyliśmy wyżej, bardzo mała ilość kwasu siarkowego przyczynia się zarówno do polimeryzacji aldehydu octowego, jak i do depolimeryzacji paraldehydu. Mamy tu do czynienia z reakcją odwracalną:



Kwas siarkowy przyspiesza ustalenie równowagi, która w temperaturach niezbyt wysokich przesunięta jest bardzo znacznie na prawo. Jeżeli mimo to depolimeryzacja paraldehydu może być dokonana zapomocą ogrzewania z kwasem siarkowym, to rzecz ta dzieje się zgodnie z prawem działania mas:

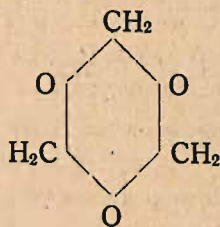
$$\frac{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3]}{[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]^3} = K$$

oddestylowując bowiem aldehyd octowy, będący początkowo w równowadze z paraldehym, wywołujemy wytwarzanie się coraz to nowych jego ilości z paraldehydu.

Dokładne badania wyników polimeryzacji aldehydu octowego, w warunkach wyżej opisanych, wskazują, że oprócz paraldehydu tworzy się nieznaczna ilość jeszcze innego ciała, które powstaje jako produkt główny, gdy w czasie działania kwasu siarkowego aldehyd część. Ciało to, stałe, krystaliczne, sublimujące w temp. 150°, a pod względem chemicznym zachowujące się analogicznie do pa-

raldehydu, jest uważane za jego izomer przestrzenny i nazywane **metalddehydem**.

Aldehyd mrówkowy, w porównaniu z aldehydem octowym, posiada znacznie większą zdolność do polimeryzacji. Jako monomer istnieje tylko w stanie gazowym, skroplony poczyną polimeryzować w temperaturach bliskich wrzenia, w roztworach wodnych, zależnie od stężenia i temperatury, ustala się równowaga pomiędzy monomere i kilkoma formami polimerycznymi, z których najlepiej została poznana odmiana trójmeryczna — **trójoksymetylen**; przypisują mu budowę podobną do analogicznych polymerów aldehydu octowego:



trójoksymetylen

5. Wpływ grupy karbonylowej na wodór, znajdujący się przy węglu z nią związanym. Rzecz polega na tem, że zaznaczony w tytule wodór jest znacznie podatniejszy do pewnych reakcyj wymienionych, niż inne wodory łańcucha, tak np. można go zastąpić resztą kwasu azotawego: $=\text{NOH}$, — otrzymując **izonitrozoketony**:



Tego rodzaju reakcje znane są tylko dla ketonów, gdyż łatwość, z jaką aldehydy ulegają utlenieniu, stoi temu na przeszkodzie.

6. Utlenianie. Pod względem zdolności utleniania się aldehydy od ketonów różnią się wybitnie. Pierwsze, posiadając atom wodoru przy węglu, związanym z tlenem, utleniają się niezmiernie łatwo, przechodząc w kwasy:



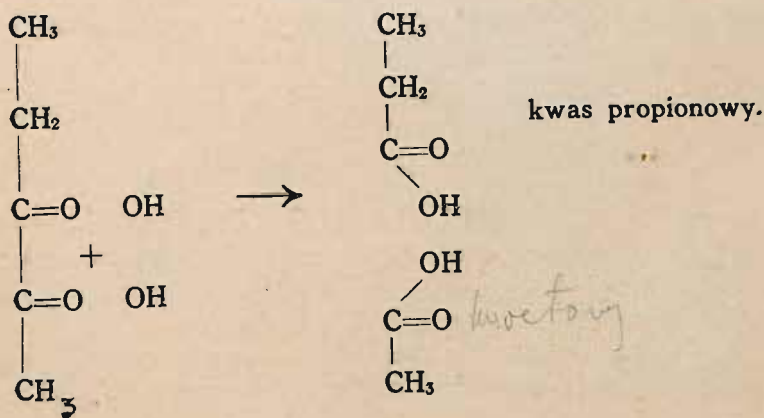
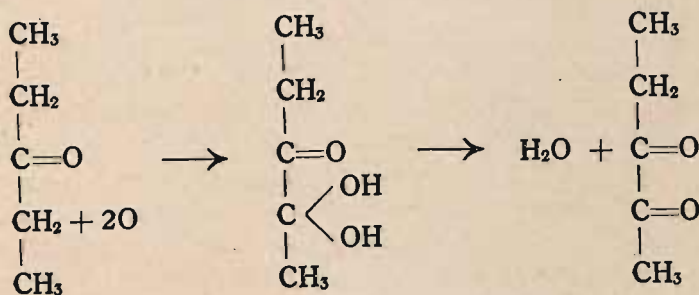
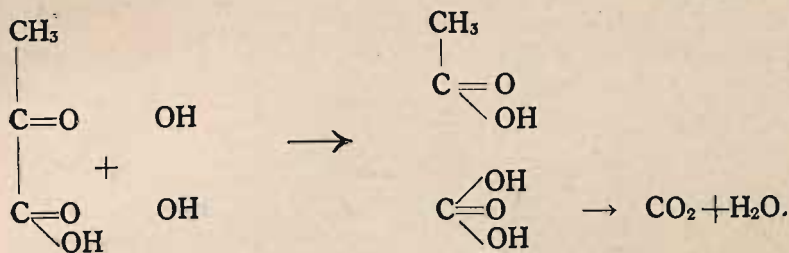
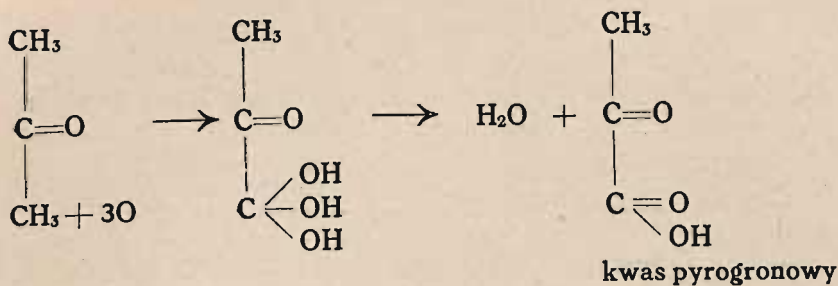
Budowa drugich powoduje ich odporność pod tym względem.

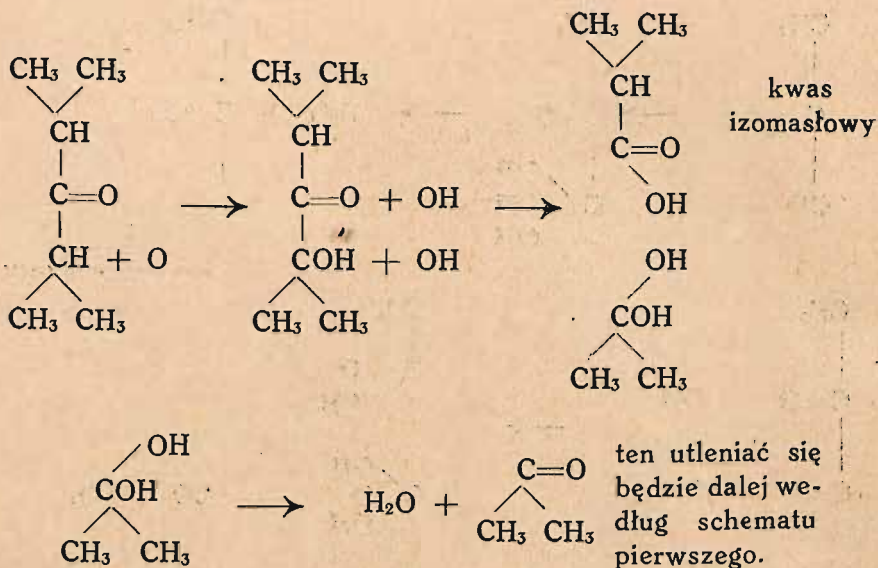
Aldehydy nie tylko utleniają się tlenem wolnym, lecz nawet mogą odbierać ten pierwiastek pewnym innym ciałom, działają przeto redukująco. Najważniejszą reakcją tej kategorii jest redukcja t. zw. amonjakalnego roztworu tlenku srebra (odczynnik Tollen'sa); przeprowadzona w warunkach odpowiednich daje w rezultacie na ściankach naczynia, w którym była dokonana, cienką warstwę srebra w postaci lustra. Reakcję tę zużytkowują w przemyśle do wyrobu zwierciadeł, srebrzenia naczyń próżniowych i t. p. W nauce ma ona znaczenie bardzo ważne, gdyż, jak się pokazało, przebiega nie tylko z typowymi aldehydami, lecz i ze związkami, posiadającymi inne grupy, charakterystyczne wraz z aldehydową, a przeto służyć może do jej wykrywania. I służy w istocie, jako próba najważniejsza, wykonanie bowiem jej jest łatwe i dosyć szybkie, czułość bardzo znaczna i rezultat wyraźny.

Korzystamy tu ze sposobności, aby wspomnieć o innych jeszcze próbach na aldehydy. Posiłkujemy się często t. zw. płynem Fehlinga (winian sodowopotasowy + ług sodowy + siarczan miedzi; z odczynnikami tym zapoznamy się bliżej w dziale o kwasach winowych), z którego strącają aldehydy, dzięki redukcji, ceglasty osad tlenku miedziawego. Stosują także czasami, odbarwiony zapomocą przepuszczania dwutlenku siarki, roztwór wodny barwnika — fuksyny; ten zabarwia się od aldehydów na kolor czerwono-fioletkowy, jednakże i pewne ketony wywołują również zabarwienie zbliżone.

Jak zaznaczono już wyżej, ketony utleniają się trudno. W procesie tym możemy zauważyć dwa stadja. W stadium pierwszym, przejściowym, działanie tlenu skierowuje się na atom węgla, sąsiadujący z karbonylem i, zależnie od jego uwodornienia, powoduje wytworzenie się bądź karboksylowej, bądź karbonylowej, bądź wreszcie wodorotlenowej grupy. W stadium drugim możemy przypuścić, że mamy do czynienia z działaniem tlenu i wody, a więc jakby dwóch grup OH; następuje rozpad cząsteczki pomiędzy dwoma atomami węgla: karbonylowym i jego sąsiadem, poprzednio utlenionym; wolna wartościowość każdego z nich zostaje wysycona grupą wodorotlenową — powstają w ten sposób dwa kwasy o mniejszej, rzecz jasna, zawartości węgla w cząsteczce od wyjściowego ketonu.

Schemat utlenienia ketonów prostych można przedstawić jak następuje:





Utlenianie ketonów mieszanych jest więcej zawile, ze wszystkimi bowiem, z wyjątkiem takich, w których po jednej stronie grupy karbonylowej stoi węgiel przynajmniej jedną wartościowością związany z wodorem, po drugiej — węgiel związany wyłącznie z rodnikami, np. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CO}.\text{C}(\text{CH}_3)_3$, reakcja przebiega w dwóch kierunkach; w jednym kierunku jest główna, w drugim — uboczna. Na zasadzie badań rezultatów utlenienia rozmaitych ketonów mieszanych zdołano ustalić pewne prawidłowości, dotyczące kierunku reakcji głów-

nej, a mianowicie: 1) gdy przy C=O stoja węgle różnie uwodornione — reakcja główna przebiega w kierunku, gdzie węgiel jest mniej uwodorniony; 2) gdy węgle przy C=O są jednakowo uwodornione, a łańcuchy różnej budowy — w kierunku łańcucha prostszego; 3) gdy obydwa łańcuchy są jednakowo rozgałęzione, lecz różnej długości — w kierunku łańcucha krótszego.

Znając produkty utlenienia ketonu, można na ich podstawie sądzić, jaką pozycję zajmowała w jego cząsteczce grupa karbonylowa.

Ważniejsze aldehydy i ketony.

Aldehyd mrówkowy, formaldehyd (metanal). H.C=O . Został on po raz pierwszy otrzymany (Hofmann,

H

1868) z alkoholu metylowego przez przepuszczanie mieszaniny jego pary i powietrza nad rozżarzoną platyną; ten sam sposób służy i dotychczas jako metoda techniczna fabrykacji tego związku, tylko zamiast dawnego katalizatora — platyny, stosują obecnie miedź, srebro, węgiel drzewny, glinę; potrzebny do tego celu alkohol metylowy uzyskują sposobami, opisanymi wyżej (patrz str. 61). Aldehyd mrówkowy powstaje w niewielkich ilościach jako jeden z produktów niezupełnego spalania cukru, papieru, roślin, stąd znajduje się w dymach kominowych i w dymie tytoniowym.

Jest to gaz bezbarwny, o ostrym i zarazem duszącym zapachu, wrze w temp. — 21° . W wodzie rozpuszcza się bardzo dobrze, wpuszczany do niej daje roztwór (40%) znany pod nazwą formaliny albo formolu; łatwo polimeryzuje na trójoksymetylen — białą stałą masę, łatwo się też utlenia na kwas mrówkowy (acidum formicicum, skąd nazwa — formaldehyd). Jest silnym środkiem redukującym, i ta jego własność jeszcze się wzmacnia w obecności hydrosiarczynu sodowego, to też połączenia aldehydu mrówkowego z hydrosiarczynem, hyraldit, rongalit, mają zastosowanie w technice farbowania i drukowania tkanin. Formaldehyd reaguje z wieloma klasami związków, między innymi działa na substancje białkowe, dzięki czemu zyskuje różnorodne zastosowania: do przechowywania (w odpowiednio rozcieńczonej formalinie) preparatów anatomicznych, zwłaszcza nerwów i mózgu; utrwala je i powoduje w nich elastyczność zbliżoną do kauczuku, do garbowania skór, do wyrobu mas plastycznych, zastępujących róg, jak bakelit — przez współdziałanie z fenolami (związkami pierścieniowymi, aromatycznymi, najwięcej podobnymi do alkoholów; przedstawicielem ich jest fenol — $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), lub galalit — przez reakcję z sernikiem czyli kazeiną, główną białkową częścią składową mleka. Również na reakcji z białkiem polega działanie dezynfekcyjne formaldehydu, reaguje on bowiem z zarodkami drobnoustrojów, zabijając je.

Aldehyd octowy (etanal), $\text{CH}_3\text{C=O}$. Otrzymują

H

go obecnie dwiema drogami: 1) przez utlenienie alkoholu etylowego mieszaniną chromową, 2) z acetylenu, który w pewnych warunkach przyłącza cząsteczkę wody i przekształca się w aldehyd octowy (patrz str. 64). Występuje w niewielkich ilościach w produktach fermentacji alkoholowej. Ciekły ten związek wrze w temp. $20,8^{\circ}$, zestalony topnieje w temp. -121° , posiada zapach duszący. Daje, oczywiście, wszystkie dla aldehydów charakterystyczne reakcje, tworzy więc i aldehydoamonjak, zapomocą otrzymywania którego i następnego jego rozkładu uzyskują aldehyd octowy w stanie czystym; oprócz tego jednak można z amonjakiem wytworzyć sześcietylidenocztteroaminę: $(\text{CH}_3\text{CH})_6\text{N}_4$; kondensuje się i polimeryzuje, jak wskazano wyżej; paraldehyd posiada własności nasenne.

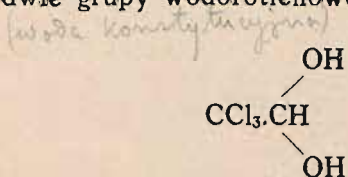
Keton dwumetylowy, aceton (propanon), $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. Aceton czysty otrzymuje się w praktyce bądź przez suchą destylację octanu wapniowego, bądź też nieco inaczej, a mianowicie: przepuszczając parę kwasu octowego nad ogrzanym do odpowiedniej temperatury tlenkiem wapniowym, wytwarzają octan wapniowy, który ulega w miarę tworzenia się rozkładowi na aceton i węglan wapnia. Keton dwumetylowy jest to bezbarwna, ruchliwa ciecz o dosyć silnym eterycznym zapachu, jej ciężar wł. w $15^{\circ} = 0,797$, temp. wrzenia $56,6^{\circ}$; w wodzie rozpuszcza się w każdym stosunku. Wytwarzają go w znacznych ilościach przedewszystkiem dlatego, że jest on jednym z najlepszych rozpuszczalników wielu ciał organicznych, a także i pewnych mineralnych; posiada również znaczenie, jako produkt wyjściowy do fabrykacji chloroformu (patrz str. 46), jodoformu i pewnego produktu o działaniu nasennem — sulfonalu, którego skład i budowę poznamy w dziale, traktującym o związkach, zawierających siarkę.

Pochodne chlorowcowe jednokarbonylowych aldehydów i ketonów.

Aldehyd trójchlorooctowy, chloral, $\text{CCl}_3\text{C}=\text{O}$.
 H

Związek ten, otrzymywany przez działanie chloru na alkohol etylowy (porównaj str. 45), występuje jako ciecz bezbarwna, oleista, o c. wł. w $20^{\circ} = 1,512$, pachnąca dosyć przenikliwie; wrze w temp.

97,7°. Pod względem chemicznym odpowiada chloral w zupełności aldehydom, gdyż daje charakterystyczne dla nich reakcje, jak lustro z amonjakalnym roztworem tlenku srebra, wiąże się z kwaśnym siarczynem sodowym, utlenia się na kwas tróchlorooctowy. Służy, jako środek nasenny, a także do wyrobu czystego chloroformu, który łatwo się z niego wytwarza pod wpływem alkaliów. Z alkoholem wiąże się na acetal: $\text{CCl}_3.\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; z wodą reaguje z wydzielaniem ciepła i, przyłączając jedną jej cząsteczkę, przechodzi w ciało stałe krystaliczne — wodnik chloralu. Topi się on w temp. 47,4°, wrze w temp. 97°, rozkładając się na składniki. Jego cechy fizyczne, względna trwałość, jak również ujemne rezultaty reakcyj na obecność grupy aldehydowej, prowadzą do wniosku, że w wodniku chloralu mamy rzadki wypadek związku, w którym przy jednym atomie węgla stoją dwie grupy wodorotlenowe, nadajemy mu przeto wzór:



Pochodne ketonów. W ketonach wodory przy węglu, sąsiadującym z karbonylem, jak zaznaczono wyżej (patrz str. 99) posiadają dosyć znaczną ruchliwość, można je przeto łatwo wymieniać na chlor lub brom, uzyskując chloro bądź bromoketony, np.:

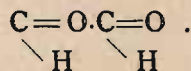


Wszystkie tego rodzaju związki działają silnie drażniąco na błony śluzowe.

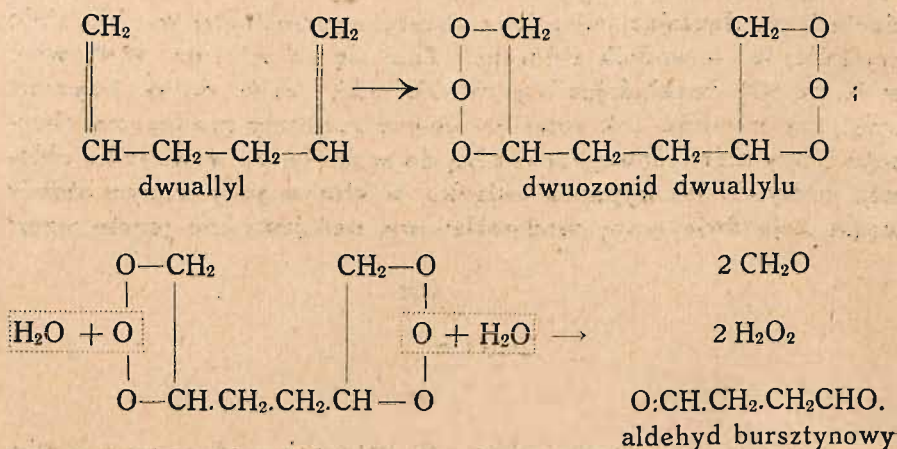
Wielokarbonyłowe aldehydy i ketony.

Aldehydy.

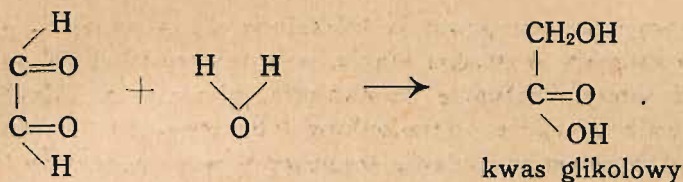
Doniedawna jeszcze jedynym przedstawicielem wielokarbonylowych aldehydów szeregu nasyconego był najprostszy dwualdehyd — glioksal:



Obecnie poznano ich więcej dzięki metodzie, polegającej na przyłączaniu ozonu do odpowiednich węglowodorów, mających w cząsteczce dwa wiązania podwójne, i rozkładanie wodą, wytworzonych ozonidów (Harries); w ten sposób np. z dwuallylu, przechodząc przez jego dwuozonid, otrzymujemy aldehyd bursztynowy:



Glioksal należy do związków bardzo ciekawych. Przez utlenienie w odpowiednich warunkach kwasem azotowym alkoholu etylowego lub paraldehydu otrzymujemy, po usunięciu wody, polymer gliksalu w postaci białego ciała bezkształtnego o niewiadomym dotychczas ciężarze cząsteczkowym. Gdy je ogrzewać z pięciotlenkiem fosforu, to wydziela się para jednocząsteczkowego gliksalu, posiadająca piękne zielone zabarwienie; para ta oziębiona skrapla się, a następnie zestala, tworząc żółte kryształy. Kolor ten jest charakterystyczny dla wszystkich związków dwukarbonylowych szeregu α . Temperatura topnienia gliksalu wynosi 15° , wrzenia 51° . Jest to typowy dwualdehyd, posiadający bezsprzecznie dwie grupy charakterystyczne, gdyż reaguje odpowiednio z odczynnikami na aldehydy: daje np. dwuoksym, wiąże dwie cząsteczki kwaśnego siarczynu sodowego. Poddany działaniu ługów, zachowuje się tak, że jedna jego grupa aldehydowa ulega redukcji, a druga utlenieniu (porównaj str. 94), czego rezultatem jest powstanie kwasu glikolowego:



Ketony.

Ketony wielokarbonylowe, a zwłaszcza dwukarbonylowe, znane są w dosyć znacznej liczbie przedstawicieli i posiadają oprócz znaczenia teoretycznego jeszcze i laboratoryjne, mogą bowiem służyć do celów syntetycznych. Dzielimy je na szeregi: α , β , γ , lub oznaczając cyframi grupy karbonylowe — na ketony 1,2; 1,3; 1,4.

Ketony szeregu α otrzymują się przez hydrolizę izonitrozoketonów (patrz str. 99), wykonywaną za pomocą ich ogrzewania z wodą i kwasem siarkowym:

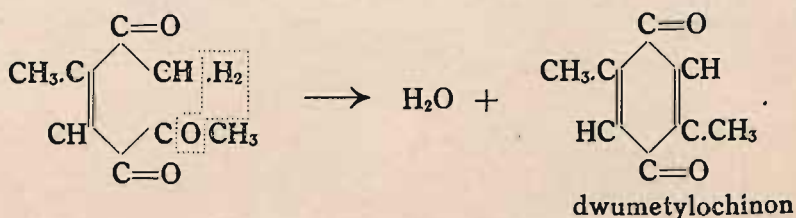
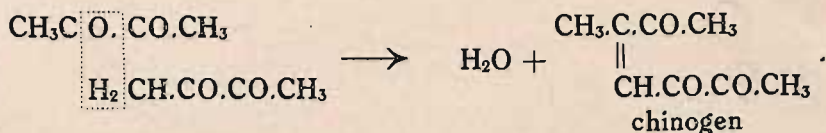


Pierwszy ich przedstawiciel, dwuacetyl, a również i dalsze, jest to żółta, nieprzyjemnie, drażniąco pachnąca ciecz; dwuacetyl wrze w temp. 88°.

Oprócz typowych cech ketonowych, omówionych już poprzednio, wyrażonych tu, rzecz jasna, podwójnie, α -dwuketony podatne są do wielu reakcyj. Między innymi z amoniakiem i pewnymi jego pochodnymi organicznymi dają one związki o łańcuchach zamkniętych, a więc posiadające pierścienie, których ogniwa stanowią nie tylko atomy węgla, lecz i atomy innego pierwiastka, w tym wypadku azotu — związki o takiej budowie nazywają się heterocyklicznymi. Poświęćmy im rozdział oddzielny i tam omówimy bliżej wspomnianą reakcję.

Pod wpływem alkaliów, podobnie jak w ketonach jednokarbonylowych (patrz str. 95), następuje kondensacja, przebiegająca w dwóch uchwytnych etapach: w pierwszym — z dwóch cząsteczek

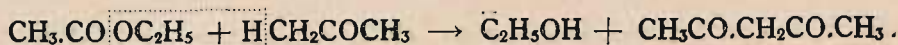
produktu wyjściowego powstają trójketony nienasycone — chinogeny, w których, w drugim etapie, wskutek wydzielenia się znowu cząsteczki wody, następuje zamknięcie pierścienia. Realizujemy w ten sposób przejście od związków łańcuchowych do związków o sześciopierścieniowym pierścieniu węglowym; w połączeniach tego typu mamy dwa wiązania podwójne i dwie grupy karbonyłowe w pozycji 1,4, czyli 1,4, i nazywamy je chinonami. Kondensacja dwuacetylu daje rezultaty nast.:



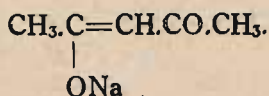
Najprostszym β -dwuketonem (1,3) jest acetyloaceton:



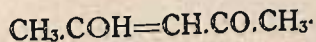
Jego synteza bywa wykonywana z acetonu i estru etylowego kwasu octowego w obecności amidku sodowego. Tłumaczenie jej przebiegu podamy w rozdziale następnym, na tem miejscu ograniczymy się tylko schematem:



Acetyloaceton, w zwykłych warunkach ciecz bezbarwna o miłym zapachu, wrząca w temp. 137°; zachowuje się wogóle jak związek dwukarbonyłowy, jednakże ługi rozpuszczają się w nim, tworząc jakby alkoholany, których budowa wyraża się wzorem:

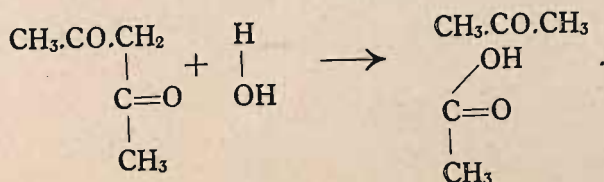


Należy zatem przypuścić, że jony wodorotlenowe sprzyjają istnieniu takiego ugrupowania w cząsteczce (acetyloacetonu), w którym znajduje się wiązanie podwójne między węglami i grupa wodorotlenowa:

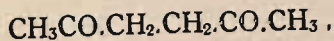


Tę odmianę, zgodnie z jej budową, nazwano enolową, tworząc ten wyraz z dwóch końcówek: nazw węglowodorów nienasyconych -en i alkoholów -ol, według słownictwa Genewskiego.

Ogrzewanie z ługami β -dwuketonów prowadzi do ich hydrolytycznego rozpadu na keton jednokarbonylowy i kwas jednozasadowy:



Co dotyczy γ dwuketonów (1,4), to tak acetyloaceton:

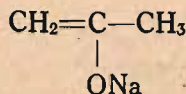
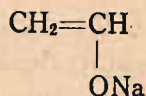


jak inne znane ketony tego szeregu, służą w praktyce laboratoryjnej do otrzymywania związków heterocyklicznych.

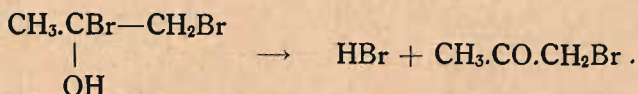
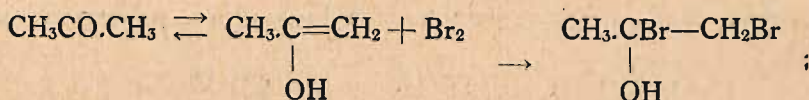
Tautomerja i desmotropja.

Zaznaczone wyżej zjawisko izomeryzacji odmiany ketonowej acetyloacetonu na enolową jest rzeczą teoretycznie bardzo ważną i wymaga szerszego wyjaśnienia.

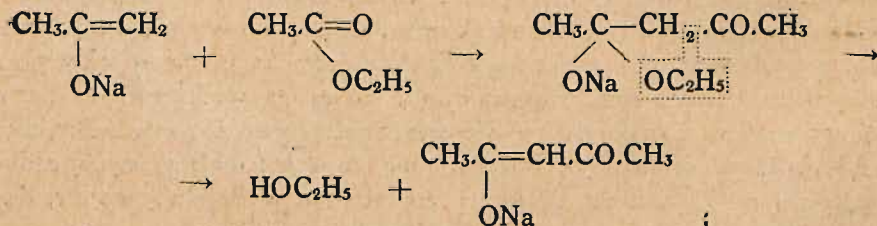
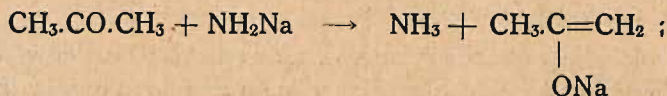
W opisie jednokarbonylowych aldehydów i ketonów nie poruszałymiśmy możliwości ich istnienia w odmianie enolowej. Był czas, w którym możliwości tej zupełnie zaprzeczano. Jednakże, dzięki badaniom odpowiednim (Claisen), udało się udowodnić, że już nawet początkowe człony szeregu związków jednokarbonylowych wykazują skłonność do przegrupowywania się drogą wędrówki do tlenu atomu wodoru i przesunięcia się wiązania podwójnego do łańcucha, czyli do t. zw. enolizacji. Pokazało się, że, tak zupełnie czysty aldehyd octowy, jak i aceton pod wpływem sodu wydzielają wodór, dając w roztworze bardzo do reakcyj podatne enolany:

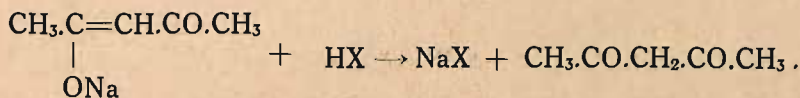


Podobnie też wykryto, że łatwo przebiegający proces bromowania acetonu zachodzi z jego odmianą enolową, znajdującą się w minimalnych ilościach w zwykłym acetonie i będącą z formą ketonową w równowadze. Wytwarzanie się bromoacetonu pociąga za sobą, w myśl prawa działania mas, enolizację nowych cząsteczek i dalszy przebieg bromowania, które zatem należy przedstawić, jak następuje:



Fakty powyższe stały się punktem wyjścia do likwidacji rozmaitych poglądów na przebieg syntezy acetyloacetonu oraz szeregu ważnych syntez pokrewnych i do ostatecznego, jak można mniemać, ich wytłumaczenia (Scheibler), a to w sensie następującym: działanie amidku sodowego na aceton powoduje wytworzenie się jego enolanu sodowego i amonjaku, dalej, wskutek rozerwania się wiązania podwójnego, następuje przyłączenie się do węgla części estru octowego, wydzielenie cząsteczki alkoholu, a po zakwaszeniu powrót do odmiany ketonowej:

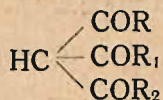




Gdy w jednokarbonyłowych aldehydach i ketonach nie udało się dotychczas otrzymać w stanie wolnym odmiany enolowej, to z acetyloacetonem można ją wydzielić w postaci stałej zapomocą silnego oziębiania. Fakt ten świadczy, że jest ona dosyć trwała i że formuje się w tych warunkach w ilościach znacznych.

Z β -dwuketonów, działając na nie chlorobezwodnikami kwasów (są to pochodne kwasów, mające chlor na miejscu grupy

OH w C=O), otrzymują się trójketony o wzorze ogólnym:



W nich istnieje również w równowadze, zależnej, jak i w wypadkach poprzednich, od temperatury, rozczynnika i stężenia, z odmianą ketonową i forma enolowa; taki izomer enolowy został otrzymany jako pierwszy wogóle (Claisen 1904), i jest on trwalszy od odpowiadających mu izomerów β -dwuketonów. Nietrudno zauważyć, że im więcej w cząsteczce związku znajduje się grup karbonylowych, tem odmiana enolowa jest trwalsza.

W zjawiskach wyżej omówionych poznaliśmy nowy, a często spotykany, rodzaj izomerji, polegający na tem, że dwa związki o jednakowym składzie i jednakowym ciężarze cząsteczkowym, a różne co do własności chemicznych, istnieć mogą obok siebie i przechodzić jeden w drugi. Jedna z odmian bywa zazwyczaj mniej trwała, a nierzadko zdarza się, że jej nietrwałość jest tak znaczna, a zatem ilość w danych warunkach tak znikomo mała, że nie możemy, wobec niedoskonałości metod, obecności jej wykazać. Wówczas ciało badane posiada wszystkie cechy jednego indywiduum chemicznego, a tylko dwa szeregi pochodnych, otrzymywanych z tego materiału, świadczą o istnieniu izomerji. W tym wypadku nosi ona nazwę tautomerji. Gdy obie odmiany zostały wyodrębnione, to nazywamy je desmotropowemi, a samo zjawisko desmotropją. Jasne jest, że pojęcie tautomerji obejmuje również desmotropję.