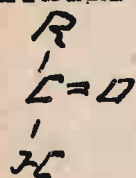


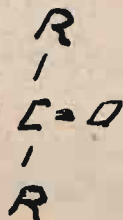
/Guldberg i Waage - 1867 r /

## XVII. ALDEHYDY I KETONY.

Aldehydy i ketony zawierają charakterystyczną grupę "karbonylową"  $\text{C}=\text{O}$ , która w aldehydach jest połączona z rodnikiem i wodorem, w ketonach - z dwoma rodnikami:



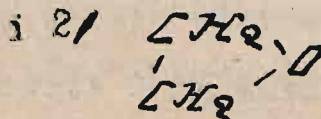
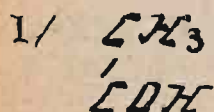
aldehyd



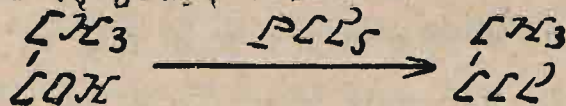
keton

Aldehydy cechuje grupa  $\text{C}=\text{O}-\text{H}$  ketony zaś grupa  $\text{C}=\text{O}$ .  
Budowa aldehydów.

Weźmy jeden z najprostszych aldehydów np. aldehyd octowy: budowę jego możemy przedstawić dwójako:

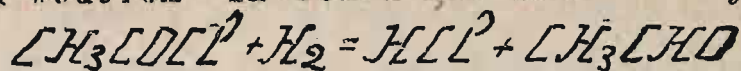


Jezeli/według pierwszego wzoru/ zawiera on grupę OH, to działając nań pięciocennikiem fosforu powiniemy zastąpić tę grupę chlorem:



W rzeczywistości otrzymujemy związek o składzie  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  gdzie atom tlenu jest zastąpiony dwoma atomami chloru. Wobec tego musimy przyjąć że aldehydy nie zawierają grupy hydroksylowej. Przypuszczenie to po

twierdza także ten fakt, że działając na chlorek acetylu wodorem "in statu nascendi" otrzymujemy aldehyd:

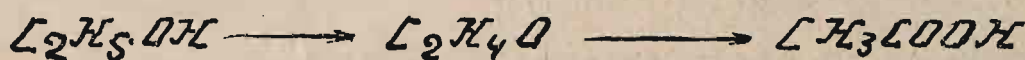


Chlorek acetylu przedstawiamy następująco:  $C \equiv N_3$



skoro więc przez redukcję otrzymujemy żeń  $C \equiv N_3$ ,  
to znaczy że wodór wszedł na miejsce  $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ C \equiv N_3 \end{array}$   
chloru. Czyli aldehydy nie zawierają grupy OH lecz  $-C \equiv N_3$ .

Aldehydy uważamy za produkt pośredni między alkoholami pierwszorzędowymi i odpowiednimi kwasami:



alkohol

aldehyd

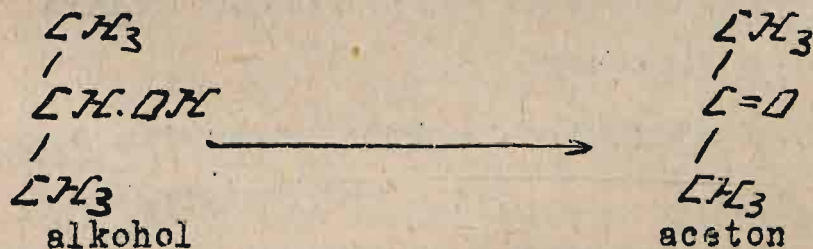
kwas

etylowy

octowy

octowy.

Ketony uważamy za produkt utlenienia alkoholi drugorzędowych:



izopropylowy

/dwumetyloketon/

Co do budowy ketony różnią się od aldehydów tem, że zamiast atomu wodoru w grupie  $-CH.O$  zawierają one rodnik. Charakteryzuje je więc grupa  $=CO$ , tak zw.



"karbonyl". Ketony zawierające dwa różne rodniki, nazywane "mieszanymi" /np.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$  metyloetyloketon/.  
Metody otrzymywania aldehydów i ketonów.

1/ a/ utleniając alkohol pierwszorzędowy otrzymujemy odpowiedni aldehyd:



aldehyd octowy.

b/ utleniając alkohol drugorzędowy otrzymujemy keton:



alkohol izopropylowy

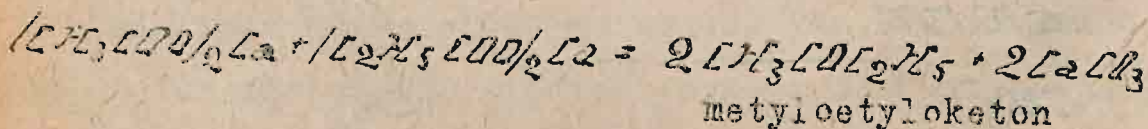
aceton.

2/ a/ przez suchą destylację soli wapniowych lub barowych odpowiednich kwasów tłuszczowych:



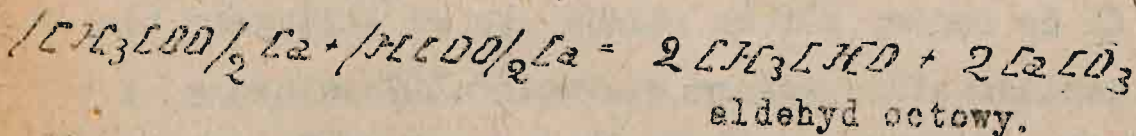
aceton.

b/ destylując sole wapniowe dwóch różnych kwasów, otrzymujemy keton mieszany:



metyloetyloketon

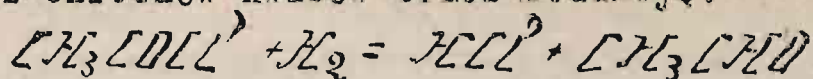
3/ destylując mrówczan wapnia z octanem wapnia, otrzymujemy aldehyd octowy:



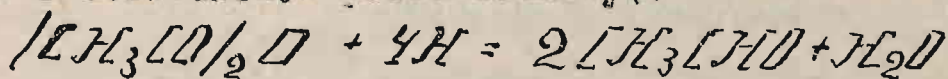
aldehyd octowy.

Wogóle sole wapniowe każdego kwasu tłuszczowego destylowane z mrówczanem wapnia przechodzą w odpowiednie aldehydy.

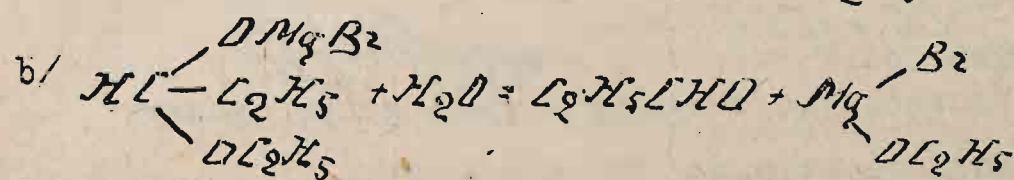
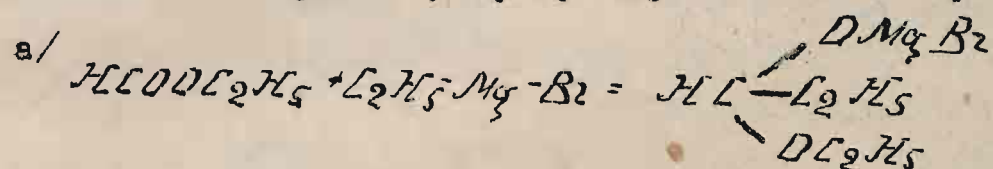
4/ z chlorków kwasów przez redukcję:



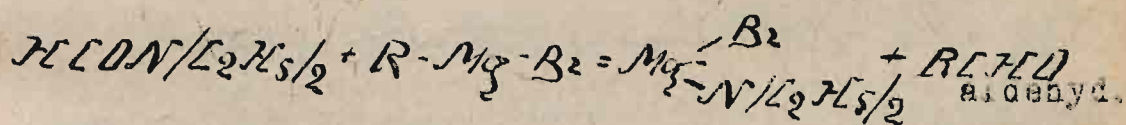
5/ z bezwodników przez redukcję:



6/ działając na ester kwasu mrówkowego haloidkiem magnezooalkylowym, otrzymujemy związek, który podlegając działaniu wody otrzymujemy odpowiedni aldehyd:

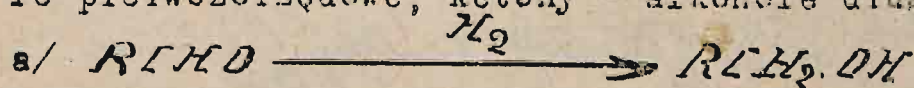


7/ z amidów:

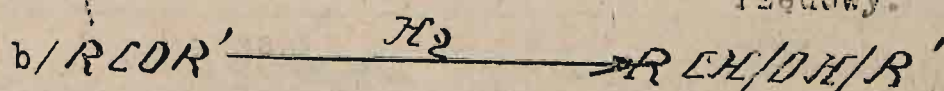


### Własności ogólne aldehydów i ketonów

Aldehydy przez redukcję dają odpowiednie alkohole pierwszorzędowe, ketony - alkohole drugorzędowe



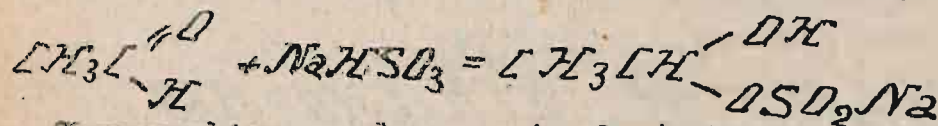
alkohol pierwszorzędowy



alkohol drugorzędowy

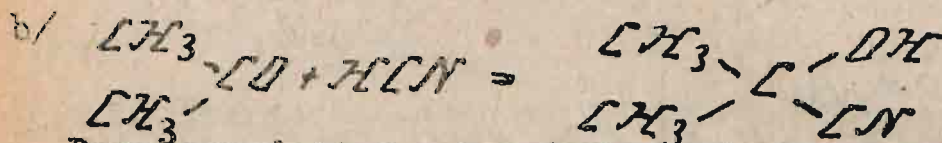
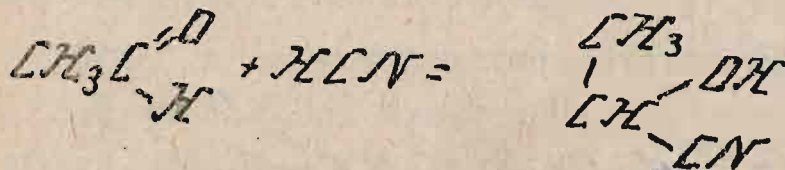


Aldehydy zdolne są przyłączać kwaśne siarczyny, tworząc odpowiednie kwaśne siarczyny aldehydów:

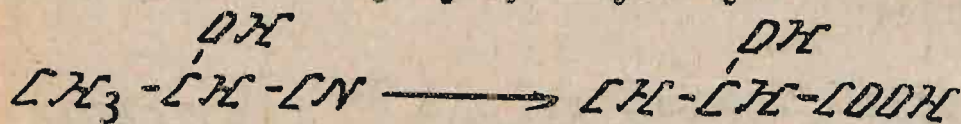


Cyanowódor przyłącza się do ketonów i aldehydów tworząc tak zw. "cyanhydriny":

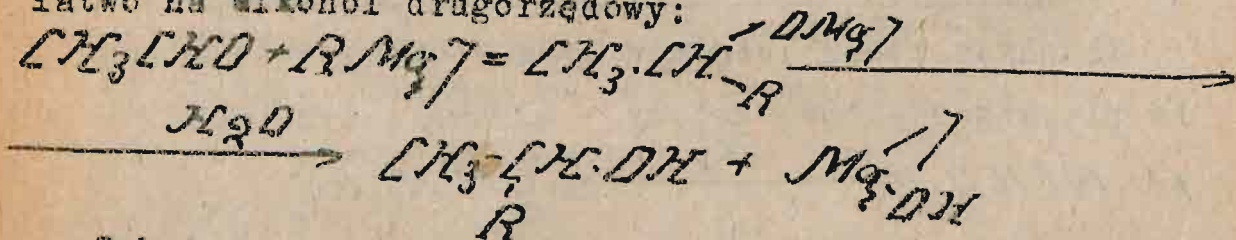
a/



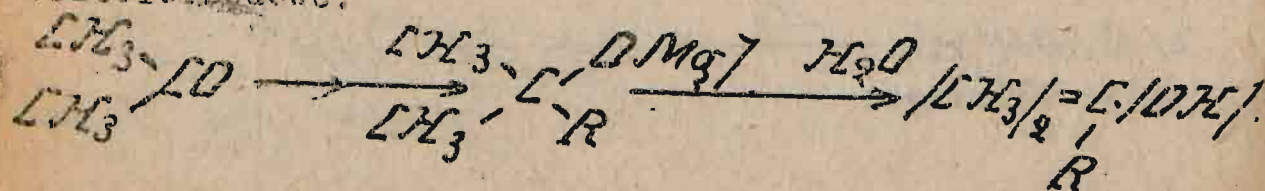
Przeprowadzając w cyanhydrinach grupę cjanową w karboksylową otrzymujemy oksykwasę:



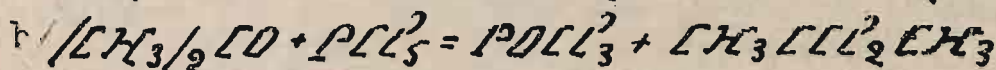
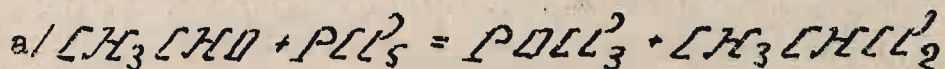
Działając na aldehyd jakimkolwiek haloidkiem magnezooalkylowym, otrzymujemy związek, rozkładający się łatwo na alkohol drugorzędowy:



Z ketonów w ten sam sposób otrzymujemy alkohole trzeciorzędowe:

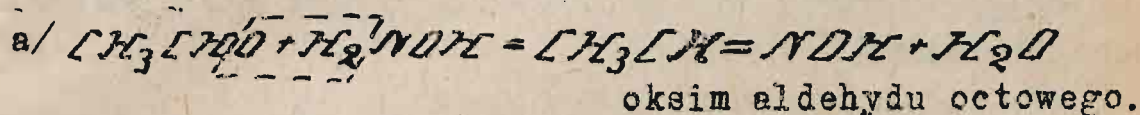


Działając na aldehyd lub na keton pięciochlorkiem fosforu zastępujemy tlen grupy karbonylowej dwoma atomami chloru i otrzymujemy chlorowcowęglowodór:

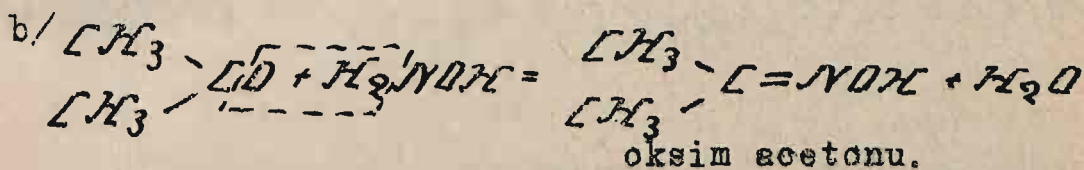


Z hydraksylamina daja aldehydy i ketony tak zw.

"oksiny" /aldoksiny i ketoksiny/:

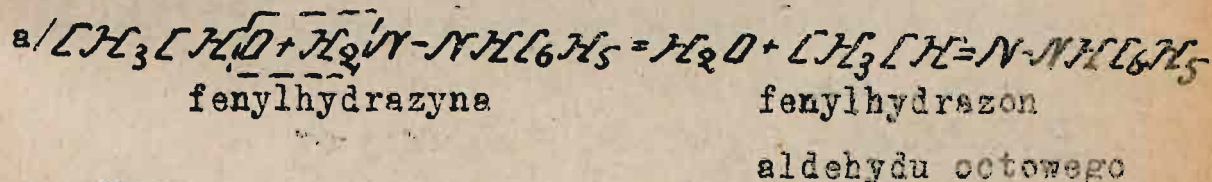


oksim aldehydu octowego.



oksim acetonu.

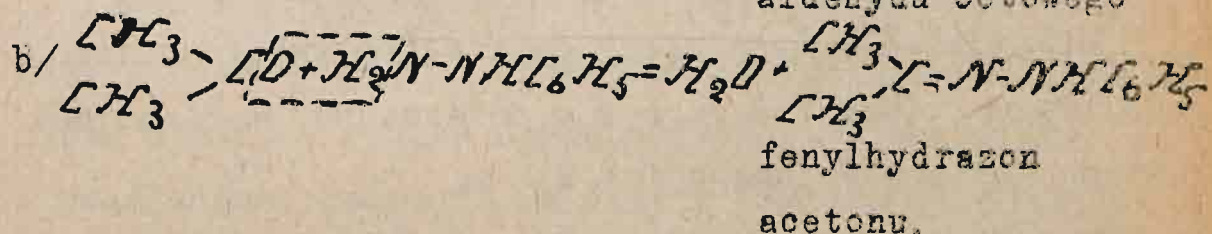
Z hydrazyną / a raczej z fenyldydrazyną / aldehydy i ketony daja t.zw. "fenyldydrazony":



fenylhydrazyna

fenylhydrazon

aldehydu octowego

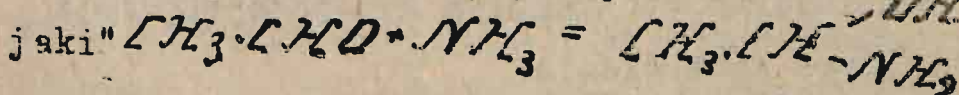


fenylhydrazon

acetone.

Reakcje właściwe tylko aldehydom.

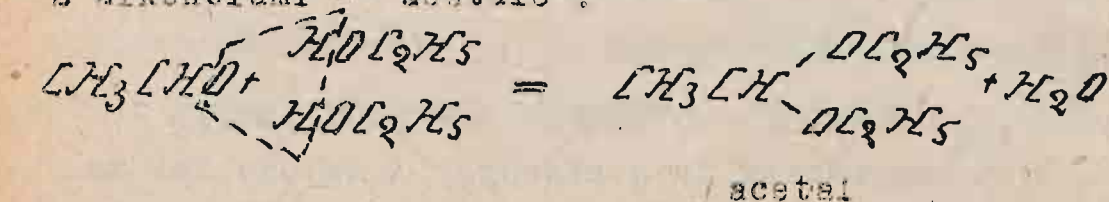
Z amonjakiem aldehydy daje tak zw. "aldehydoamon-  
jaki"  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO} \cdot \text{NH}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CHO}$   
/aldehydoamonjak/



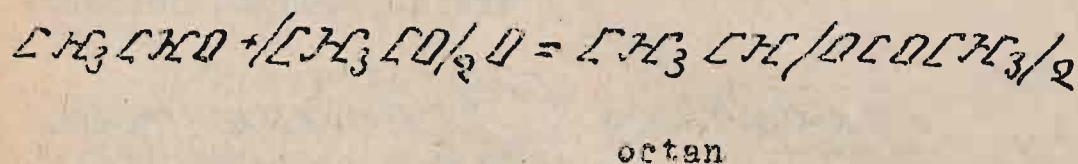
/aldehydoamonjak/

te, pod działaniem kwasów przechodzą z powrotem w aldehydy.

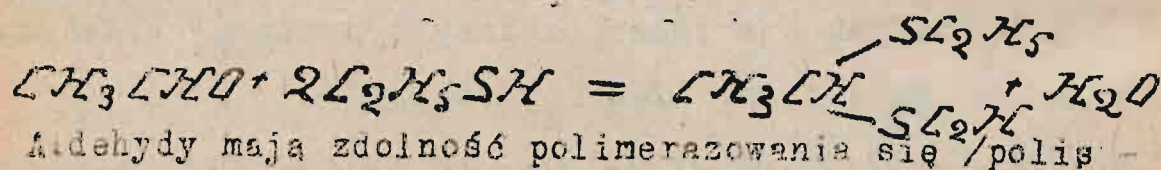
Z alkoholami - "acetale":



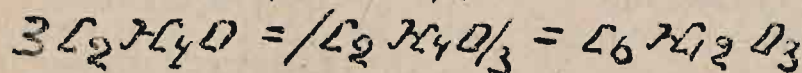
Z bezwodnikiem kwasu octowego aldehydy dają związki zwane "octanami":



Z tiosiolkami - "merkaptale":



Aldehydy mają zdolność polimerazowania się w wielomery cząsteczka/:



Polimeryzację wywołujemy działaniem kwasu solnego, siarkowego, ługu sodowego lub potasowego, węglanu sodowego, octanu sodowego i t.d.

Związki w ten sposób otrzymane nie dają już reakcji charakterystycznych dla aldehydów i łatwo rozkładają się, dając z powrotem aldehydy.

Z roztworem fuksyny odbarwionym za pomocą  $\text{SO}_2$  dają aldehydy fioletkowe zabarwienie.



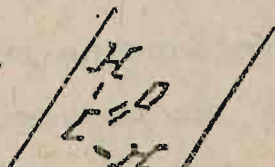
Aldehydy odbarwiają odczynnik Fehlinga, przyczem wydziela się czerwony osad tlenku miedziawego.

Aldehydy redukują na zimno amonjkalne roztwory srebra / w obecności NaOH/. Wydzielone srebro osiada na ściankach naczynia tworząc wspaniałe lśniące lustro srebrne.

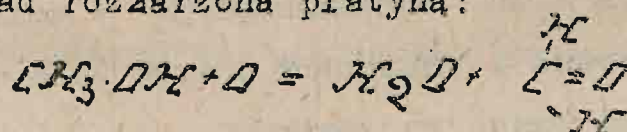
Pod wpływem ługu sodowego aldehydy wytwarzają tak zw. "żywice aldehydowe" - ciała brunatne, nierozpuszczalne.

### ALDEHYD MRÓWKOWY.

/metanol/.



Został otrzymany po raz pierwszy przez Hofmanna /1868 r./, który przepuszczał pary alkoholu metylowego nad rozżarzona platyna:



Technicznie otrzymują go utleniając alkohol metylowy tlenem powietrza, przeprowadzając go nad rozżarzona miedzią, węglem drzewnym lub wypalona glina. W handlu nosi nazwę "formaliny"; jest to 40 % wodny roztwór aldehydu mrówkowego.

Aldehyd mrówkowy odznacza się łatwością polimeryzowania się. Wodny roztwór aldehydu mrówkowego wydziela przy zagęszczaniu z kwasem siarczany biały płatek t.zw. "paraformaldehydu"  $[\text{CH}_2\text{O}]_n$ .



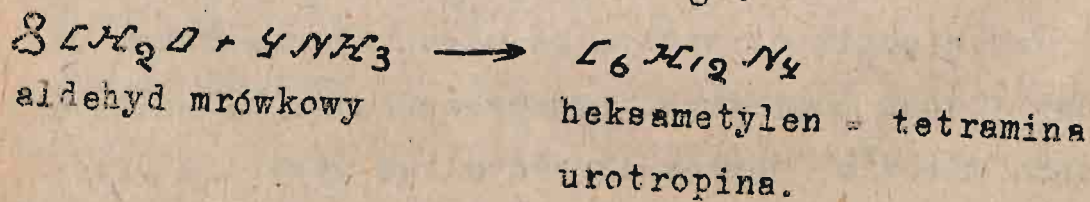
Po dodaniu większej ilości kwasu siarczanego wydziela się "metaformaldehyd" inaczej trioksymetylen  $[CH_2O]_3$ .

Kłóćąc roztwór aldehydu mrówkowego z mlekiem wapniennym, wytwarzamy słodki syrop przypominający właściwościami cukry t.zw. "formozę":  $CH_2O \rightarrow [CH_2O]_6$

Monozy /grupa cukrów  $C_6H_{12}O_6$  mają ten sam skład; nie są to jednak ciała identyczne.

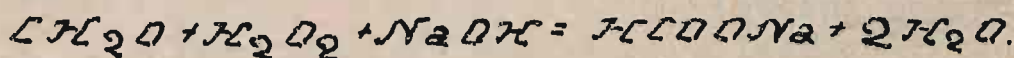
Aldehyd mrówkowy ścina klej i żelatynę, wskutek czego zastosowano go do fabrykacji filmów fotograficznych, do garbowania skóry i do konserwowania preparatów anatomicznych. Znajduje też zastosowanie jako środek dezynfekcyjny.

Z amonjakiem daje t.zw. "heksametylen - tetraminę urotropinę" używaną w chorobach nerek jako rozpuszczalnik nadmiaru kwasu moczowego:



Posługując się tą reakcją możemy oznaczyć ilość aldehydu w roztworze. Dodając do roztworu aldehydu mrówkowego amonjaku w nadmiarze, zapomocą analizy miareczkowej oznaczamy ile amonjaku weszło w reakcję. A wiedząc, że z 4 cz. amonjaku reaguje 6 cz. aldehydu, obliczyć możemy ilość aldehydu w roztworze.

Inna metoda polega na działaniu wody utlenionej i ługu sodowego; wytwarza się mrówczan sodu:



określając ilość mrówczanu sodowego, obliczamy następnie ilość aldehydu.

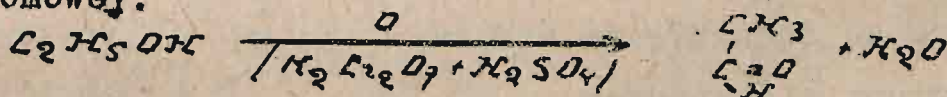
### ALDEHYD OCTOWY. $[CH_3 \cdot CHO]$ .

/etanol/.

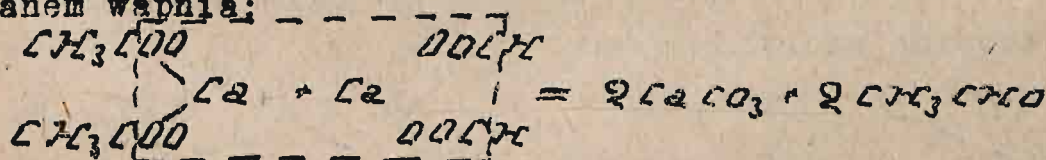
Wykryty przez Foncroy'a i Vauguelin'a na początku XIX stulecia.

Otrzymujemy go:

1/ utleniając alkohol etylowy zapomoca mieszaniny chromowej:



2/ metoda polega na ogrzewaniu mrówczanu wapnia z octanem wapnia:

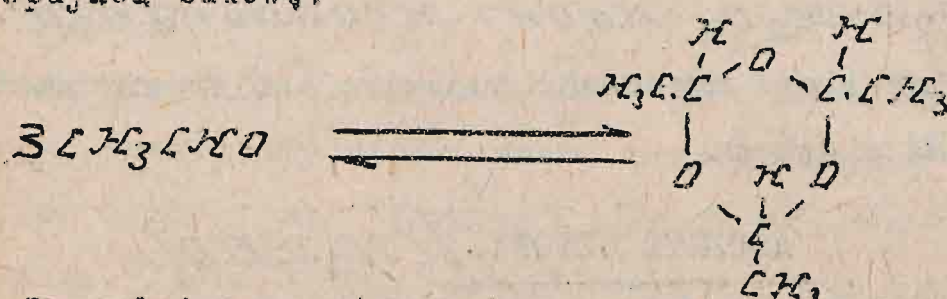


Aldehyd octowy posiada w wysokim stopniu zdolność polimeryzowania się. Zadany kropla stężonego kwasu siarczanego polimeryzuje się, przechodząc w trójcząsteczkowy paraldehyd - ciecz wrząca w  $124^\circ$  o przyjemnym zapachu:



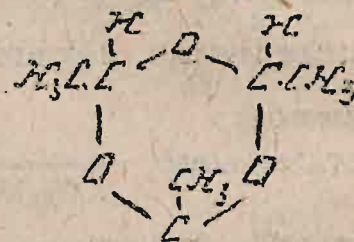


ten nie daje żadnej reakcji aldehydowych, nie zawiera więc grupy aldehydowej. Przypisujemy mu następującą budowę:

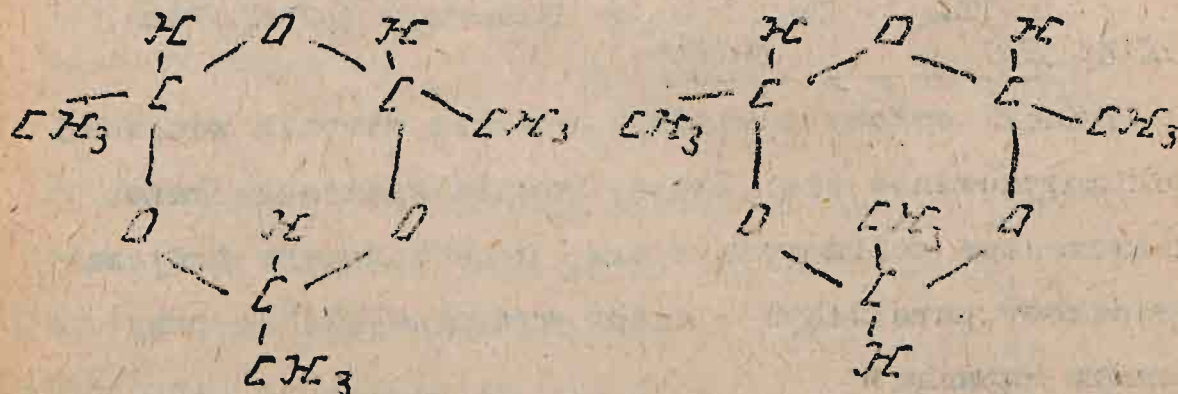


Destylując go otrzymujemy z powrotem wolny aldehyd octowy.

Jeżeli będziemy działali rozcieńczonym kwasem siarkowym na oziębiony aldehyd, powstanie metaldehyd, ciało stałe o punkcie topnienia  $115^\circ$  ten nie daje reakcji aldehydowych co dowodzi, że nie zawiera grupy aldehydowej.



Meta i paraldehydy są stereizomerami, przypisujemy im następujące wzory:



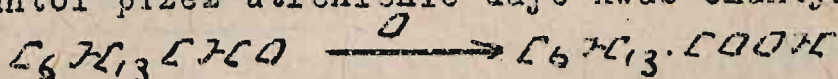
który jednak z tych dwóch wzorów należy przypisać para, a który metaldehydom, dotąd nie rozstrzygnięto.



ENANTOL. / $C_7H_{14}O$ /

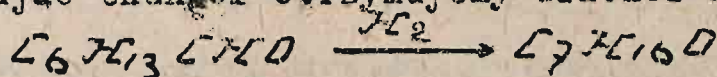
Został otrzymany przez destylację olejku rycinowego, w którym znajduje się ester glicerynowy kwasu rycinusoolejowego/ $C_{18}H_{34}O_4$ / i który przez rozszczepienie olejku rycinowego rozkłada się na enantol i kwas undecylowy/ $C_{11}H_{22}O_2$ /

Enantol przez utlenienie daje kwas enantylowy:



kwas enantylowy.

Redukując enantol otrzymujemy alkohol heptylowy



Tabl. XII. Własności fizyczne aldehydów.

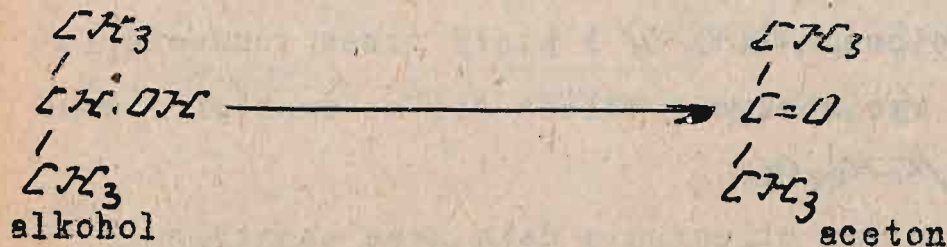
		P.W.
$HCHO$	..... /aldehyd mrówkowy/.....	= 21°
$CH_3.CHO$	...../ " octowy/ .....	21°
$C_2H_5.CHO$	... .. / " propionowy/ ....	49°
$C_3H_7.CHO$	...../ " masłowy/ .....	74°
$C_4H_9.CHO$	...../ " waleryanowy/...	102°
$C_4H_9.CHO$	...../ " izowaleryanowy/.	92°
$C_5H_{11}.CHO$	. .... / " kapronowy/ ....	120°
$C_6H_{13}.CHO$	..... / " heptylowy ....	155°
	..... enantol/	

Jak widzimy ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego punkt wrzenia wzrasta.

# KETONY.

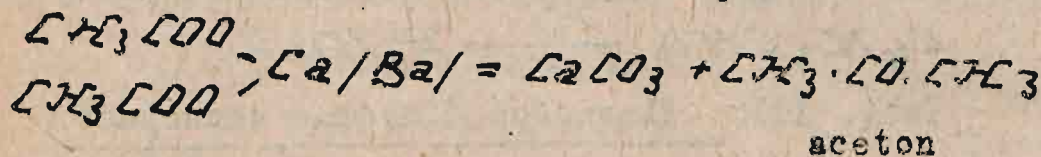
## Metody otrzymywania.

1/ z alkoholów drugorzędowych przez utlenienie:

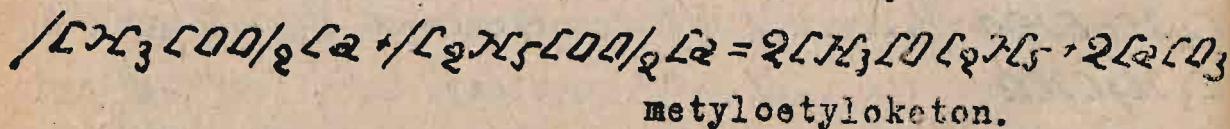


izopropylowy

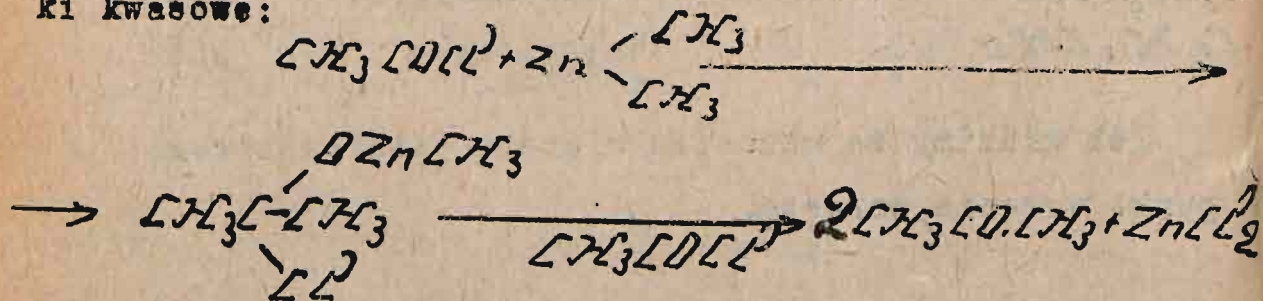
2/ przez suchą destylację soli wapniowych lub barowych odpowiednich kwasów tłuszczowych:



Używając soli wapniowych lub barowych różnych kwasów tłuszczowych, otrzymamy keton mieszany:



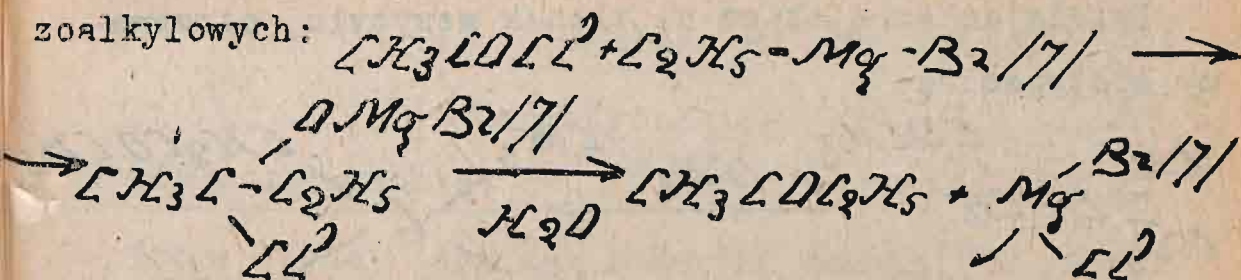
3/ metoda podana przez Froinda prof. politechniki Lwowskiej, polega na działaniu cynkoalkyliów na chlor-ki kwasowe:



Od czasu gdy Grignard otrzymał haloidki magnezo-



alkylowe, używają zamiast cynkoalkylu związków magnezooalkylowych:

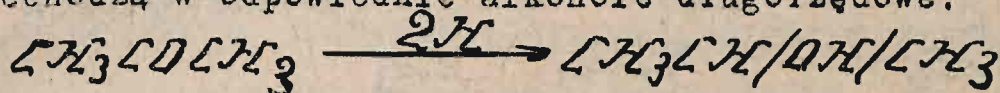


chlorobromek

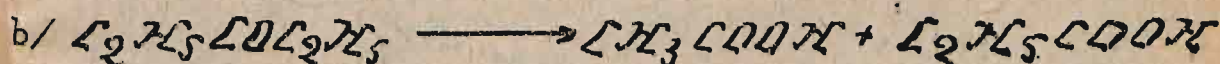
/jodek/ magnezu.

### Własności chemiczne.

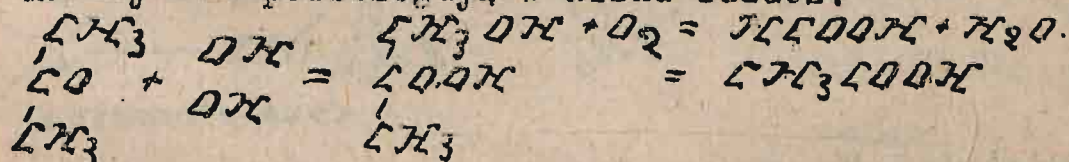
Przez redukcję wodorem "in statu nascendi" ketony przechodzą w odpowiednie alkohole drugorzędowe:



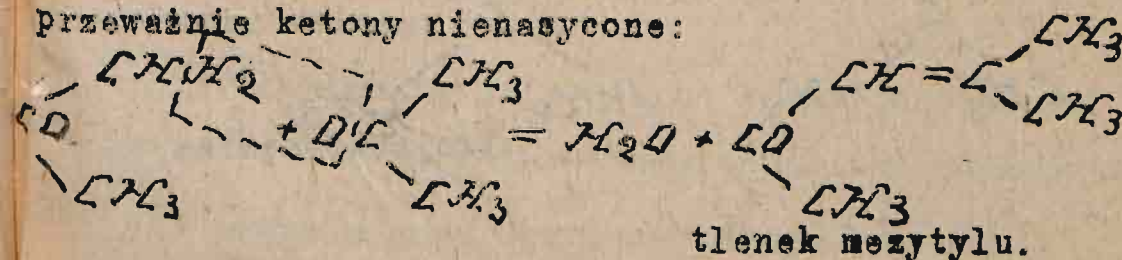
Pod działaniem silnych środków utleniających ketony utleniają się, dając odpowiednie kwasy:



Reakcje te przebiegają w kilku fazach:

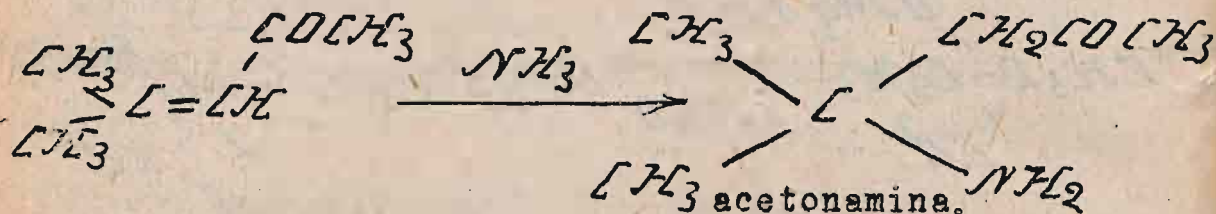


Ketony nie ulegają polimeryzacji /gdyż nie posiadają grupy  $\text{CH=O}$ /, czym różnią się od aldehydów, natomiast kondensują się z wydzieleniem wody, tworząc przeważnie ketony nienasycone:

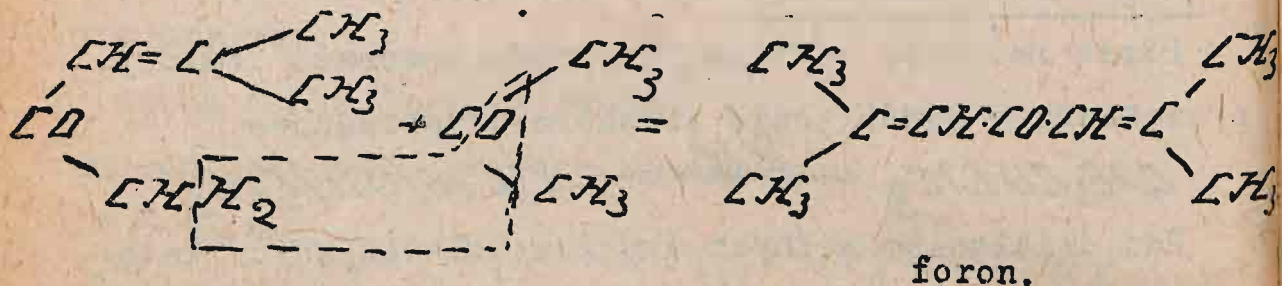




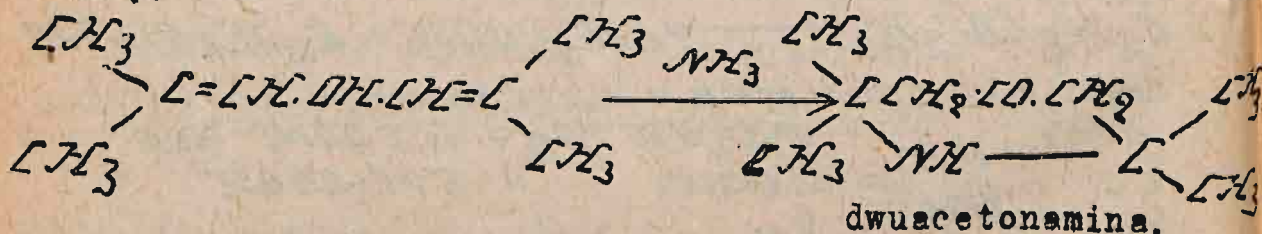
Działając amonjakiem na tlenek mezytylu, otrzymamy acetonaminę:



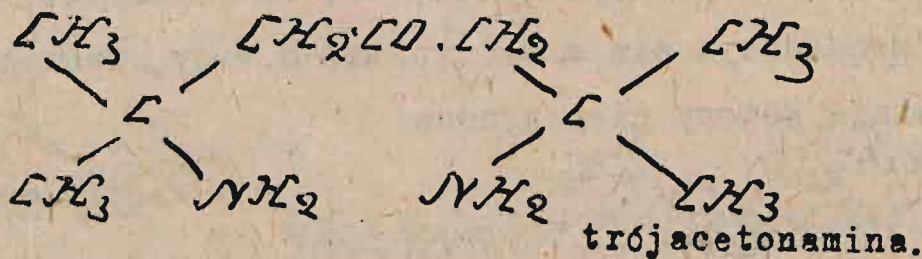
Działając na tlenek mezytylu jeszcze jedną cząsteczką acetonu otrzymamy t.zw. "foron":



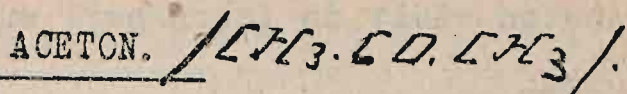
Działając amonjakiem na foron otrzymamy dwuacetonaminę:



Działając dwiema cząsteczkami amonjaku otrzymamy trójacetonaminę:



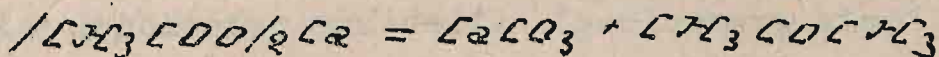
ACETON.



/dwumetyloketon/.

# Metody otrzymywania.

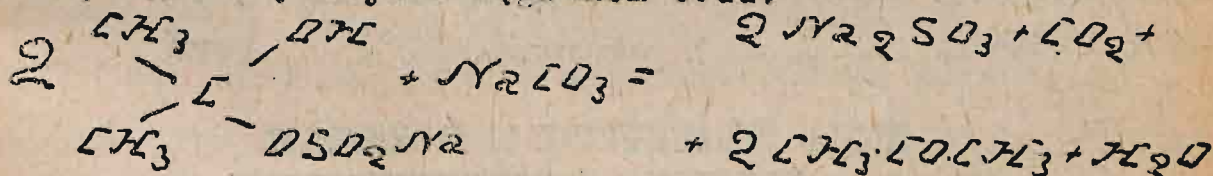
1/ drogą suchej destylacji octanu wapnia:



aceton.

2/ działając parami kwasu octowego na tlenek wapnia, otrzymujemy aceton.

3/ przez suchą destylację drzewa, gdzie obok acetonu tworzy się alkohol metylowy i kwas octowy. Chcąc otrzymać zupełnie czysty aceton, przeprowadzamy go w kwaśny siarczyn acetonu /ciało nierozpuszczalne/ i ten poddajemy destylacji z węglanem sodu:



kwaśny siarczyn acetonu

aceton.

Otrzymany w ten sposób aceton jest cieczą bezbarwną o charakterystycznym zapachu.

Aceton daje z jodem żółty osad jodoformu o charakterystycznym zapachu.

Z hydroksylaminą daje aceton t.zw. "acetoksim".

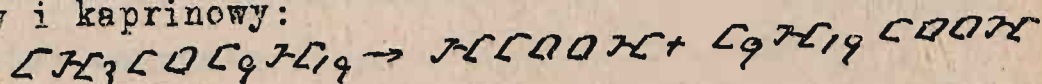
Aceton odbarwia roztwór nadmanganianu potasu, tworzy się przytem osad dwutlenku manganu.



Aceton służy do fabrykacji sulfonalu, jodo i chloroformu.

### METYLONONYLOKETON. /C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CO.C<sub>9</sub>H<sub>19</sub> /.

Ma przyjemny zapach pomarańcz, znaleziony był w roślinie "ruta graveoleus". Utleniany przechodzi w kwas mrówkowy i kaprinowy:



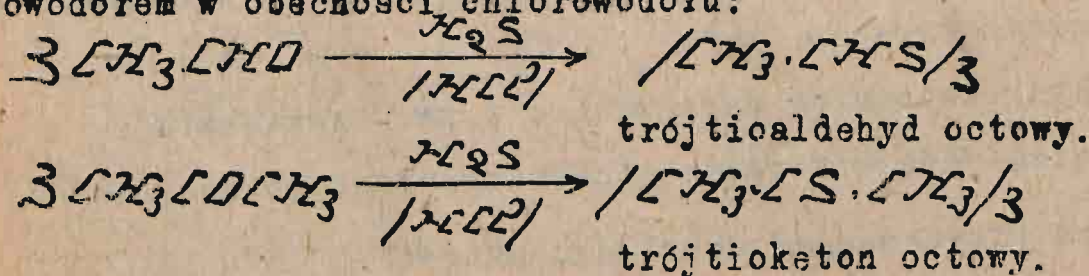
Tabl. XIII. Własności fizyczne ketonów.

		P <sub>W</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	/ aceton/ .....	56°
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> .....	/ propion/ .....	103°
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> .....	/ butyron/ .....	144°
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> .....	/ izobutyron/ .....	125°
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CO C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .....	/ izowaleryan/ ...	182°
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> CO C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> .....	/ kapron/ .....	227°

### XIII. TIOALDEHYDY I TIOKETONY.

Są to związki analogiczne do aldehydów i ketonów, zawierające zamiast tlenu siarkę.

Otrzymujemy je z aldehydów /ketonów/ działając siarkowodorem w obecności chlorowodoru:





## WĘGLOWODORY NIENASYCONE.

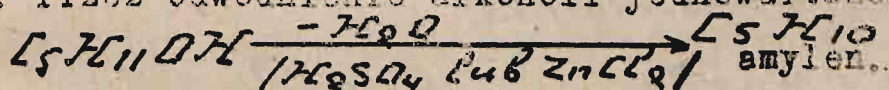
Obok węglowodorów nasyconych o ogólnym wzorze  $C_n H_{2n+2}$  istnieją związki o ogólnym wzorze  $C_n H_{2n}$ /olefiny inaczej alkyleny/,  $C_n H_{2n-2}$ /dwuolefiny inaczej acetyleny/ i  $C_n H_{2n+1}$ /alkyle/.

### XIV. WĘGLOWODORY SZEREGU ETYLENOWEGO CZYLI OLEFINY. $C_n H_{2n}$

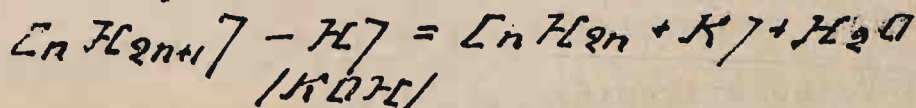
Tworzą się łatwo przy suchej destylacji węgla kamiennego, drzewa, wosku ziemnego. Dlatego znajdują się w gazie świetlnym.

Metody otrzymywania.

1. Przez odwodnienie alkoholi jednowartościowych:



2. Z haloidków alkylowych działaniem ługu potasowego w alkoholowym roztworze:



Własności chemiczne.

W przeciwieństwie do parafin, które są chemicznie prawie nieczynne olefiny wykazują zdolność do rozmaitych reakcji przyłączeń.

1. Przyłączając wodór przechodzą one w węglowodory nasycone:  $C_2 H_4 + H_2 = C_2 H_6$

etylen

etan

Ogólnie:

