$$\begin{matrix} C_6H_5 . CO \\ C_2H_5 \quad O \end{matrix}\Big|\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} K \\ OH \end{matrix} = C_6H_5 . C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix} + KCl + H_2O.$$

10 ccm eines 0,5%igen Alkohols lassen noch deutlich den Estergeruch erkennen.

3. Die Chromsäureprobe. Erwärmt man eine alkoholhaltige Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure und 1 bis 2 Tröpfchen einer sehr stark verdünnten Kaliumchromatlösung, so geht die ursprünglich gelbrote Farbe des Gemischs in Grün über und gleichzeitig macht sich der Geruch nach Acetaldehyd bemerkbar. Diese Probe ist nicht eindeutig, da ausser Weingeist viele andere organische Substanzen, welche flüchtig und oxydierbar sind, die Chromsäure reduzieren.

Erklärung der Reaktion.

$$\alpha.\quad \begin{matrix} CrO_4 \\ H_2 \end{matrix}\Big|\begin{matrix} K_2 \\ SO_4 \end{matrix} = SO_4K_2 + CrO_4H_2 (= CrO_3 + OH_2).$$

$$\beta.\quad \begin{matrix} Cr \\ (Cr \\ 3SO_4 \end{matrix}\Big|\begin{matrix} O_3 \\ \\ H_2 \end{matrix}\Big|O_3) \longrightarrow 3CH_3 . C\begin{matrix} \diagup O \\ \text{—} \\ \diagdown H \end{matrix}\Big|\begin{matrix} H \\ H \\ \\ \end{matrix} = (SO_4)_3Cr_2 + 6OH_2 + 3CH_3 . C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$$

Acetaldehyd

4. Essigätherprobe. Erhitzt man ein Gemisch aus gleichen Volumen weingeisthaltiger Flüssigkeit und konzentrierter Schwefelsäure mit einer Spur festen Natriumacetats, so macht sich der Geruch nach Essigäther bemerkbar:

$$\alpha.\quad \begin{matrix} C_2H_5 \\ SO_4H \end{matrix}\Big|\begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} = (C_2H_5)SO_4H\,^{1)} + H_2O.$$

$$\beta.\quad \begin{matrix} CH_3 . COO \\ C_2H_5 \end{matrix}\Big|\begin{matrix} Na \\ SO_4H \end{matrix} = CH_3 . COOC_2H_5 + SO_4NaH.$$

5. Vitalische Reaktion. Einige ccm des fraglichen Destillats lässt man in einem Schälchen mit einem Stückchen festem Aetzkali und 3 Tröpfchen Schwefelkohlenstoff gut gemischt kalt stehen. Ist der überschüssige Schwefelkohlenstoff grösstenteils verdunstet, so fügt man einen Tropfen Ammoniummolybdatlösung (1 : 10) hinzu und säuert mit verdünnter Schwefelsäure stark an. War das Destillat alkoholhaltig, so tritt jetzt eine Rotfärbung des Gemischs auf. Bei dieser Probe wird zuerst xanthogensaures Kalium, $SC(OC_2H_5)(SK)$, gebildet, das dann mit dem Ammoniummolybdat die Rotfärbung gibt. 5%iger Alkohol gibt die Probe noch recht schön. — Acetaldehyd und Aceton geben eine ähnliche Färbung.

Aceton.

Aceton, $CH_3 . CO . CH_3$, findet sich als physiologischer Bestandteil, manchmal freilich nur in minimalen Spuren im Harn des gesunden Menschen vor. In vermehrter Menge, als pathologischer Bestandteil, hat man Aceton im menschlichen Harn bei verschiedenen Krankheiten aufgefunden, besonders beim Diabetes mellitus (Diabetische Acetonurie), bei anhaltendem hohem Fieber, bei Digestionsstörungen, bei schweren Formen von Karzinom (karzinomatöse Acetonurie)

---

[1]) Konstitutionsformel der Aethylschwefelsäure: $\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\Big\rangle S\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown OH \end{matrix}$.

u. a. — Endlich hat man Aceton bei verschiedenen Vergiftungen im Harn in erheblicherer Menge nachweisen können (toxische Acetonurie), nämlich bei Vergiftungen mit Phosphor, Kohlenoxyd, Atropin, Kurare, Antipyrin, Pyrodin, Schwefelsäure, mit Farnkrautextrakt, bei chronischer Bleivergiftung, ferner bei chronischem Morphinismus nach dem Aussetzen des Morphins. (Vergl. R. Kobert, Intoxikationen.)

Aceton ist kein Gift; ätzende Eigenschaften besitzt es nicht im mindesten. Von Menschen und Tieren werden innerlich erheblichere Dosen Aceton ohne jede Reaktion vertragen. Vielleicht besitzt Aceton sehr schwache narkotische Eigenschaften. Nach Archangelsky tritt bei Hunden Narkose ein, wenn das Blut 0,5 % davon enthält. Bei Kaninchen wirken schon weniger grosse Dosen narkotisch und schädigen Blut und Niere.

Das Destillat vom menschlichen Harn, aber auch dasjenige vom Blut und von verschiedenen Organen, Leber, Milz, Niere, Gehirn, enthält manchmal Aceton, oder richtiger gesagt, acetonähnliche Substanzen; besonders ist dies der Fall, wenn die Leichenteile schon in Verwesung übergegangen sind.

Aceton bildet eine wasserhelle, bei 56° siedende, neutral reagierende Flüssigkeit von eigentümlichem, an Obst erinnernden Geruche; es ist mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar und destilliert mit Wasserdämpfen leicht über.

Nachweis des Acetons.

1. Die Liebensche Jodoformprobe. Versetzt man eine acetonhaltige Flüssigkeit erst mit einigen ccm Jod-Jodkaliumlösung oder einem Kryställchen Jod, dann tropfenweise mit Kalilauge bis zur schwachen Gelbfärbung, so scheidet sich sofort, und zwar schon in der Kälte Jodoform als gelblichweisser, meist amorpher Niederschlag aus. — Im Unterschiede zum Alkohol gibt Aceton auch Jodoform, wenn man bei dieser Probe statt der Kali- oder Natronlauge wässeriges Ammoniak nimmt (Gunningsche Acetonprobe).

Acetaldehyd gibt wie Aceton mit Jod und Alkalilauge bereits in der Kälte und sofort Jodoform.

Bemerkung. Aus dem Aceton entsteht durch das unterjodigsaure Kalium (α) höchst wahrscheinlich erst Trijodaceton, $CH_3 . CO . CJ_3$ (β), das durch die Alkalilauge in Jodoform und essigsaures Kalium zerlegt wird (γ):

$$\alpha.\quad \begin{matrix} K|OH \\ J \end{matrix} + \begin{matrix} H|OK \\ J \end{matrix} = KJ + H_2O + JOK.$$

$$\beta.\quad CH_3 . CO . \begin{matrix} CH_3 \\ 3(J|OK) \end{matrix} = CH_3 . CO . CJ_3 + 3KOH.$$

$$\gamma.\quad CH_3 . CO . \begin{matrix} CJ_3 \\ (KO|H) \end{matrix} = CH_3 . CO . OK + CHJ_3.$$

2. Die Legalsche Probe. Versetzt man eine acetonhaltige Flüssigkeit erst mit einigen Tropfen frisch bereiteter Nitroprussidnatriumlösung, dann mit Kalilauge, so färbt sie sich je nach dem Acetongehalt rotgelb, rot oder rotbraun und beim Uebersättigen mit Essigsäure karmin- bis purpurrot; beim Erwärmen nimmt das Gemisch eine mehr violette Färbung an.

Alkohol gibt die Legalsche Probe nicht, wohl aber Acetaldehyd. Die durch Acetaldehyd bedingte Rotfärbung verblasst auf Zusatz von Essigsäure und

geht beim Erhitzen in Grün über. — Nach Le Nobel kann beim Anstellen der Legalschen Probe statt der Kalilauge auch Ammoniak oder Ammoniumkarbonat genommen werden. Wenn unter diesen Bedingungen die Rotfärbung auch nur sehr langsam eintritt, so ist durch die Le Nobelsche Modifikation der Legalschen Probe eine Verwechslung des Acetons mit Acetaldehyd ausgeschlossen.

3. Die Penzoldtsche Probe. Man versetzt die auf Aceton zu prüfende Flüssigkeit mit einer heiss gesättigten und wieder erkalteten, wässerigen Lösung von o-Nitrobenzaldehyd, $C_6H_4(NO_2)CHO(1,2)$ und mit wenig Natronlauge; bei Vorhandensein von Aceton färbt sich die Mischung erst gelb, dann grün, und nach etwa 10 bis 15 Minuten scheidet sich ein blauer Niederschlag von Indigo ab. — Um die Reaktion empfindlicher zu machen, schüttelt man den gebildeten Indigo mit Chloroform aus, das sich schön blau färbt.

4. Die Reynoldsche Probe beruht auf der Eigenschaft des Acetons, frisch gefälltes Quecksilberoxyd aufzulösen. Man versetzt das fragliche Destillat mit wenig Quecksilberchlorid und überschüssiger alkoholischer Kalilauge, schüttelt gut um, filtriert ab und überschichtet das klare Filtrat mit verdünntem Schwefelammonium: An der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeitsschichten entsteht eine schwarze Zone (HgS), falls Aceton zugegen ist.

Nachweis des Acetons im Harn.

Man unterwirft 200 bis 500 ccm Harn, nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, der Destillation und sammelt 20 bis 30 ccm Destillat auf. Das letztere enthält dann fast das ganze Aceton des Harns, das freilich auch aus ursprünglich im Harn vorhanden gewesener Acetessigsäure herrühren kann, da diese Säure leicht in Aceton und Kohlendioxyd zerfällt:

$$CH_3 . CO . CH_2 . COOH = CH_3 . CO . CH_3 + CO_2.$$

Acetessigsäure findet sich manchmal im Harn des Menschen vor, besonders bei schweren Fällen von Diabetes mellitus.

Aethylalkohol und Aceton neben einander.

Aethylalkohol erkennt man neben Aceton mit Hilfe der Berthelotschen Benzoylchloridreaktion und Aceton neben Aethylalkohol mit der Legalschen Probe oder der Indigoreaktion, indem man das fragliche Destillat mit O-Nitrobenzaldehyd und Natronlauge zusammenbringt.

Bittermandelwasser und Benzaldehyd.

Die Blausäure ist im Bittermandelwasser, in der Aqua Amygdalarum amararum der Apotheke, nur zum kleineren Teile im freien, durch Silbernitrat fällbaren Zustande vorhanden, der grössere Teil der Blausäure ist darin als Benzaldehydcyanhydrin, $C_6H_5 . CH(OH)CN$, enthalten, das sich mit Silbernitrat nicht umsetzt, das aber durch Kalilauge nach der folgenden Gleichung zerlegt wird:

$$C_6H_5 . C\begin{cases} H \\ O\,H \\ CN \end{cases} + \begin{matrix} OH \\ K \end{matrix} = C_6H_5 . C\begin{cases} H \\ O \end{cases} + H_2O + CNK.$$

Der reine Benzaldehyd, auch blausäurefreies Bittermandelöl genannt, ist nicht giftig; er wird im menschlichen Organismus zu Benzoësäure oxydiert, die zum Teil als solche, zum Teil nach voraus-