

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der
Universität Kiel.

Ueber die Einwirkung
des Ozons auf organische Verbindungen;

von *C. Harries*.

[Erste Abhandlung.]

(Eingelaufen am 24. October 1905.)

Obwohl seit der Entdeckung des Ozons durch Schoenbein im Jahre 1840 geraume Zeit vergangen ist und sich schon viele Forscher bemüht haben, dasselbe als allgemeines Oxydationsmittel in die Methodik der präparativen organischen Chemie einzuführen, so war dies bisher nur in beschränktem Maasse gelungen, da über die Art und Weise der Wirkung des Ozons bis vor Kurzem volle Unklarheit herrschte. Zum Theil mag dies Misslingen seinen Grund darin gefunden haben, dass die Erzeugung eines genügend wirksamen Ozonstromes im Laboratorium Schwierigkeiten bereitete, zum Theil aber auch darin, dass Verbindungen zur Untersuchung herangezogen wurden, bei denen die einzelnen Phasen der Einwirkung schwer verfolgt werden konnten.

Wenn ich es jetzt unternehme, die bisherigen Ergebnisse meiner Untersuchungen auf diesem Gebiete in einer zusammenfassenden Abhandlung darzustellen, so geschieht dies nicht in der Meinung, dass dieselben bereits abgeschlossen seien, sondern vielmehr in dem Bedürfniss, die Erfahrungen, welche ich theils allein, theils gemeinschaftlich mit einer Reihe von Mitarbeitern gesammelt habe, unter einheitlichen Gesichtspunkten zu ordnen.

Die Namen dieser Mitarbeiter sind die folgenden: A. S. de Osa¹⁾, Richard Weil²⁾, Kurt Langheld³⁾, Hans Türk⁴⁾, Paul Reichard⁵⁾, Valentin Weiss⁶⁾, Carl Thieme.

Aeltere Arbeiten.

Schon Schoenbein⁷⁾ stellte fest, dass Ozon Aethylen in Formaldehyd, Ameisensäure und Kohlendioxyd unter Bildung weisser Nebel oxydirt.

Hautefeuille und Chappuis⁸⁾ fanden, dass flüssiges Ozon beim Zusammenbringen mit brennbaren Gasen explodirt.

Maquenne⁹⁾ erhielt bei der Behandlung von Leuchtgas mit Ozon Formaldehyd, Ameisensäure und andere Producte, welche in Folge eintretender Explosionen nicht untersucht werden konnten.

Otto¹⁰⁾ hat später constatirt, dass auch Methan allein durch Ozon bei gewöhnlicher Temperatur in Formaldehyd und Ameisensäure übergeführt wird.

Besson¹¹⁾ liess Ozon auf Perchloräthylen einwirken und erhielt neben Phosgen nur wenig einer explosiven Flüssigkeit: Trichloräcetylchlorid, $\text{CCl}_3\cdot\text{COCl}$.

¹⁾ Inaug.-Dissert. Berlin, Juli 1904; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 842 (1904).

²⁾ Inaug.-Dissert. Berlin, December 1904; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 845 (1904).

³⁾ Inaug.-Dissert. Berlin, December 1904.

⁴⁾ Inaug.-Dissert. Kiel 1905; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1630 (1905).

⁵⁾ Inaug.-Dissert. Kiel 1905; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 612 (1904).

⁶⁾ Inaug.-Dissert. Kiel 1905; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3431 (1904).

⁷⁾ Journ. f. pract. Chem. **66**, 282 (1855).

⁸⁾ Compt. rend. **94**, 1249 (1882).

⁹⁾ Bull. de la soc. chim. **37**, 298 (1882).

¹⁰⁾ Ann. de Chim. [7] **13**, 110 (1898).

¹¹⁾ Compt. rend. **118**, 1347 (1894).

v. Gorup-Besanez¹²⁾ später Houzeau^{12a)} zeigten, dass Alkohole durch Ozon bei Gegenwart von Wasser in Aldehyde und Säuren umgewandelt werden, wobei Wasserstoffsperoxyd entsteht. Otto¹³⁾ oxydirte dann insbesondere Methylalkohol und Aethylalkohol zu Formaldehyd und Ameisensäure bezw. Acetaldehyd und Essigsäure. Auch mehrwerthige Alkohole werden angegriffen; so gelang Otto beim Glycol der Nachweis von Glyoxal und Oxalsäure, während er beim Glycerin nur die Bildung der Säure beobachten konnte.

Ich¹⁴⁾ fand später, dass sich auch Glycerin zum Glycerinaldehyd oder Dioxyaceton oxydiren lässt, wie man durch das beiden gemeinsame Osazon leicht nachweisen kann.

Von Interesse sind die Angaben der älteren Literatur über das Verhalten von Aethyläther gegenüber Ozon. Schoenbein¹⁵⁾ beobachtete, dass mit Ozon behandelter Aether oxydirend wirkt; von Babo¹⁶⁾ stellte unter den Einwirkungsproducten Wasserstoffsperoxyd, Aldehyd und Essigsäure fest. Berthelot¹⁷⁾ erhielt aus trockenem Aether durch Ozon eine dicke, syrupöse Flüssigkeit, welche sich destilliren liess, aber regelmässig zum Schluss der Operation explodirte. Er nannte diese Masse Aethylperoxyd. Die Zusammensetzung der Substanz wurde nur indirect festgestellt. Da sie sich mit Wasser unter Bildung von Alkohol und Wasserstoffsperoxyd mischte, so wurde letzteres mit Kaliumpermanganat direct titrirt. Hierbei erhielt er 11 pC. wirksamen Sauerstoff. Eine colorimetrische Bestimmung mittelst Chromsäure lieferte 10 pC. wirksamen Sauerstoff. Destillirte er dagegen erst den Alkohol ab und titrirte im Rückstande das Wasserstoffsperoxyd mit Kaliumper-

¹²⁾ Diese Annalen **110**, 86 (1855)

^{12 a)} Compt. rend. **75**, 142 (1872).

¹³⁾ loc. cit.

¹⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1933 (1903).

¹⁵⁾ Journ. f. pract. Chem. **66**, 282 (1855).

¹⁶⁾ Diese Annalen Suppl. II, 265 (1862/63).

¹⁷⁾ Compt. rend. **92**, 895 (1881).

manganat, so fand er nur 9 pC. disponiblen Sauerstoff. Nach diesen Ergebnissen glaubte er das Peroxyd als ein Sesquioxyd der Formel $(C_2H_5)_4O_3$ ansprechen zu sollen.

Aus der Untersuchung von Berthelot geht wenigstens das eine hervor, dass Ozon unter Umständen peroxyartige Verbindungen mit organischen Substanzen einzugehen im Stande ist. Eine ähnliche Beobachtung war indessen schon viel früher von Houzeau und Renard 1873¹⁸⁾ gemacht worden, als sie trocknes Ozon auf ganz reines Benzol einwirken liessen. Hierbei erhielten sie einen gelatinösen, nach dem Trocknen im Vacuum weissen, amorphen Körper, das sogenannte Ozo- oder Houzeaubenzol. Dieckhoff¹⁹⁾ gelang es später, dieselbe Verbindung in äusserst leicht zersetzlichen Octaëdern darzustellen. Durch rasches Erhitzen auf 50°, Berührung mit Schwefelsäure, concentrirtem Ammoniak und Kalilauge explodirt dieses Peroxyd; wird es aber langsam erhitzt, so zersetzt es sich ohne Explosion. Es ist löslich in Eisessig und soll durch Wasser unter Bildung von Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und einer syrupösen Säure, welche nicht untersucht wurde, zerlegt werden. Durch Zersetzen einer bestimmten Menge der Substanz mit einer gewogenen Menge Wasser und Bestimmung der gebildeten Kohlensäure ermittelte Renard für das Ozobenzol annähernd die Formel $C_6H_6O_6$. Diese Formel giebt ebenfalls über die Wirkungsweise des Ozons auf das Benzol ungenügenden Aufschluss.

Dieckhoff²⁰⁾ erhielt durch Einwirkung von Ozon auf Toluol farblose Krystalle und eine klebrige Masse. Beide Körper haben stark explosive Eigenschaften. Renard²¹⁾ zeigte, dass diese Verbindungen bei 0° beständig sind, sich aber schon bei 8° zersetzen. Mit Wasser sollen sie unter Wärmeentwickel-

¹⁸⁾ Compt. rend. **76**, 572 (1873); Renard, ebenda **120**, 1177 (1895); vergl. Leeds, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 975 (1881).

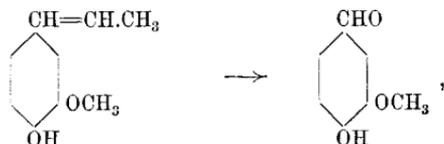
¹⁹⁾ Habilitationsschrift Karlsruhe 1891.

²⁰⁾ loc. cit.

²¹⁾ Compt. rend. **121**, 651 (1895).

lung Benzoësäure, Ameisensäure, Kohlensäure liefern. Die Zusammensetzung glaubte er in ähnlicher Weise wie beim Ozobenzol zu $C_7H_8O_6$ ermitteln zu können. Demnach scheinen beide Körper nur physikalische Modificationen einer und derselben Verbindung, des Ozotoluols, zu sein. Auch Orthoxylol giebt nach Renard ein Ozoxylol.

Für die weitere Entwicklung der Ansichten über die Wirkungsweise des Ozons auf organische Verbindungen sind die Beobachtungen von Otto²²⁾ und Trillat²³⁾ hervorzuheben, nach denen aus Phenoläthern mit ungesättigter Seitenkette durch Eingriff des Ozons an der doppelten Bindung der Seitenkette Aldehyde entstehen. So z. B. gewinnt man aus Isoeugenol Vanillin,



aus Isosafrol Piperonal,



der eigentliche Vorgang ist aber nicht klargestellt worden.

Im Vorhergehenden habe ich diejenigen Arbeiten anderer Forscher zusammengestellt, die nach meiner Meinung für die Entwicklung der Anschauung über die Wirkungsweise des Ozons auf organische Verbindungen von Interesse sind. Es war also Folgendes bekannt: Ozon kann gewisse Kohlenwasserstoffe, wie Methan und Aethylen, dann Alkohole unter Bildung von Aldehyden und Säuren und Wasserstoffsperoxyd angreifen; unter Umständen können als erste Einwirkungsproducte peroxyd-

²²⁾ Otto, Ann. de Chim. (7) **13**, 120 (1898); Otto und Verley, D. R. P. 97620.

²³⁾ Compt. rend. **113**, 823 (1901); Mon. scient. 1898, 351.

artige explosive Substanzen isolirt werden, deren Zusammensetzung und Constitution aber unklar bleibt. Diese explosiblen Substanzen scheinen sich in complicirter Weise mit Wasser zu zersetzen.

Eigene Arbeiten über das Ozon.

Die Veranlassung für mich, die oxydirende Wirkung des Ozons näher zu studiren, haben meine Untersuchungen über die Natur des Parakautschuks gegeben. Schon im Jahre 1890 beobachtete ich, dass Kautschukschläuche von Ozon heftig angegriffen werden, eine Beobachtung, die wohl jeder, der mit Ozon arbeitete, gemacht hat, und dass dabei eine eigenthümliche schmierige Masse entsteht. Schon damals dachte ich daran, eventuell mit Hülfe des Ozons den Kautschuk abzubauen. Indessen zeigte es sich später, dass, wenn man gereinigten, nicht vulcanisirten Kautschuk der Einwirkung eines Ozonstromes aussetzt, wie man ihn mit dem alten Siemens- oder Berthelot'schen Ozonisorator erzeugt, keine Veränderung zu constatiren war. Als es mir dann mit Hülfe der Firma Siemens & Halske gelang, einen Ozonisorator für hochgespannten Wechselstrom zu erhalten, der circa fünfprocentiges Ozon lieferte, nahm ich diese Versuche im Jahre 1903 wieder auf. Nun stellte sich heraus, dass auch reiner Kautschuk, wenn er nur in Lösung gebracht ist, in ein leicht lösliches, öliges Product umgewandelt wird. Ehe jedoch an eine Bearbeitung dieses anscheinend sehr complicirten Stoffes herangegangen werden konnte, war es notwendig, an möglichst einfachen Beispielen die Wirkungsweise des Ozons besonders auf ungesättigte Verbindungen genau klar zu legen, und in diesem Bestreben entstanden die Untersuchungen, die bisher in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft erschienen sind.

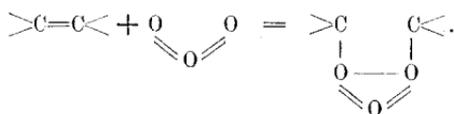
In der ersten Abhandlung²⁴⁾ habe ich im Wesentlichen die schon bekannten Thatsachen nur erweitert, indem ich nachwies,

²⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1933 (1903); ferner ebenda **36**, 2996, 3658 (1903); **37**, 612 (1904).

dass ganz allgemein ungesättigte Körper bei Gegenwart von Wasser an der doppelten Bindung gespalten werden, unter Bildung von Aldehyden bezw. Säuren oder Ketonen. Es wurde aber an dem Beispiele des Mesityloxyds gezeigt, dass bei Ausschluss von Wasser ölige, peroxydartige Verbindungen von sehr explosiven Eigenschaften entstehen. Es wurde dann erkannt, dass es für die Erklärung der Wirkungsweise des Ozons in erster Linie darauf ankomme, die Zusammensetzung der öligen Primärverbindungen durch directe Elementaranalyse zu ermitteln, was zunächst wegen der explosiven Eigenschaften mit grossen Schwierigkeiten verbunden war.

Es gelang dann aber mit Hülfe von zwei Kohlenwasserstoffen, dem Phenylbuten (de Osa)²⁵⁾ und dem Dimethylheptadien (R. Weil)²⁶⁾ festzustellen, dass beim Einleiten von Ozon in den wasserfreien Kohlenwasserstoff sich auf jede doppelte Bindung ein Mol. Ozon addirt; die entstandenen explosiven Producte wurden „Ozonide“ genannt. Der Name „Ozonide“ ist schon von Schoenbein für die Superoxyde des Silbers, Bleies u. s. w. früher eingeführt worden, welche bei Abscheidung ihres Sauerstoffes Ozon liefern, hat sich aber nicht eingebürgert. In Folge dessen stand der Neueinführung dieser Bezeichnung für die Ozonadditionsproducte an ungesättigte organische Verbindungen nichts entgegen.

Diese Bildung der Ozonide ist allgemein folgendermassen zu formuliren²⁷⁾:

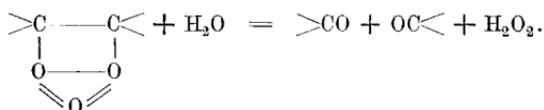


Wenn man die Ozonide mit Wasser stehen lässt oder damit erwärmt, zerfallen sie in Aldehyde bezw. Ketone und Wasserstoffsuperoxyd:

²⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 842 (1904).

²⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 845 (1904).

²⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 839 (1904).



Jetzt lässt sich auch die Erklärung dafür geben, wie die Reaction verläuft, wenn Ozon direct auf die ungesättigte Verbindung bei Gegenwart von Wasser oder in wässriger Lösung einwirkt:



In manchen Fällen findet die letztere Spaltung bei Gegenwart von sehr geringen Mengen Wassers leicht statt, in anderen sind die Ozonide sehr beständig, bilden sich sogar bei Gegenwart von Wasser und müssen erst zu ihrer Zerlegung mit Wasser gekocht werden. Sind die entstehenden Spaltungsproducte empfindlich gegen Wasserstoffsuperoxyd, so ist letzteres bisweilen nicht oder nur sehr schwer nachzuweisen²⁸⁾.

In der Folge hat sich nun gezeigt, erstens dass die Wirkungsweise des Ozons nicht immer so einfach ist, wie zuerst angenommen wurde, ja unter Umständen ganz anders verläuft, zweitens, dass auch die Spaltung der Ozonide in verschiedener Weise sich abspielen kann.

Als nämlich eine grössere Zahl von Ozoniden der verschiedensten ungesättigten Verbindungen dargestellt wurde, machte man in einigen Fällen die Beobachtung, dass sauerstoffhaltige Substanzen nicht drei, sondern vier At. Sauerstoff anlagern. Um zu constatiren, welche Art von Sauerstoff diese Erscheinung hervorruft, sind systematisch primäre, secundäre, tertiäre Alkohole mit Doppelbindung, dann ungesättigte Ketone, Aldehyde und einbasische Säuren mit Ozon bei Ausschluss von Wasser behandelt worden²⁹⁾. Die aus den Alkoholen gewonnenen Ozonide zeigten in keiner Beziehung eine Ausnahme von den bei den Kohlenwasserstoffen gemachten Erfahrungen. Dagegen

²⁸⁾ Vergl. Harries und Weiss, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3431 (1904).

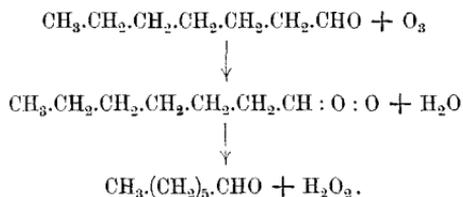
²⁹⁾ Vergl. Kurt Langheld, Inaug.-Dissert Berlin, December 1904.

konnte festgestellt werden, dass ganz allgemein ungesättigte Ketone, Aldehyde und einbasische Fettsäuren vier At. Sauerstoff binden; es sind dies also Körper mit dem Carbonyl $>C=O$, einer ebenfalls ungesättigten Gruppe.

Diese neuen Ozonverbindungen unterscheiden sich sonst in keiner Weise von den bekannten Ozoniden. Sie sind von syrupöser Consistenz, meistens sehr explosiv, machen Jod aus Jodkalium frei und zeigen die anderen, später beschriebenen Reactionen. Die doppelte Bindung ist vollständig abgesättigt, wie sich aus ihrer Unfähigkeit, Bromeisessig zu entfärben, erweist. Bei der Behandlung mit Wasser liefern sie die zu erwartenden Spaltungsproducte und Wasserstoffsuperoxyd. Von Wichtigkeit erschien es daher, zunächst zur Ermittlung, in welcher Art der vierte Sauerstoff gebunden sei, die Molekulargröße dieser Ozonide zu bestimmen, und hierbei ergab sich das merkwürdige Resultat, dass bei den meisten auf kryoskopischem Wege Zahlen gefunden wurden, die eindeutig auf den monomolekularen Bau hinwiesen.

Wie schon hervorgehoben, enthalten alle die Verbindungen, welche Ozonide mit vier Atomen Sauerstoff bilden, ausser der Doppelbindung ein Carbonyl. Es ist deshalb von vornherein nicht unwahrscheinlich, dass dieses Carbonyl die Bindung des vierten Sauerstoffatoms verursacht. Wenn dem so ist, so könnte man denken, dass auch gesättigte Carbonylverbindungen additionelle Producte mit Ozon zu bilden befähigt sein sollten, die dann aber nicht durch Hinzutritt des Ozonmoleküls, sondern nur eines Atoms Sauerstoff entstehen müssten. In mehreren Fällen ist nun in der That constatirt worden, dass gesättigte Carbonylverbindungen mit Ozon behandelt, nachher die Reactionen der Peroxyde oder Ozonide anzeigen. Aber auch die Isolirung einer solchen Substanz ist geglückt. Leitet man in wasserfreies Oenanthol unter guter Kühlung Ozon ein, so erhält man einen Syrup, dessen Elementaranalyse und kryoskopische Untersuchung ergab, dass auf ein Mol. Oenanthol ein At. Sauerstoff gebunden worden ist. Diese Verbindung ist also isomer

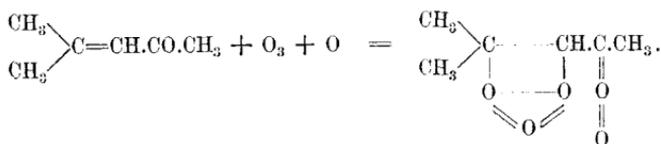
der Oenanthylsäure, bei einigem Stehen geht sie unter Selbsterwärmung in diese Säure über, schüttelt man sie aber mit Eiswasser, so zersetzt sie sich wieder unter Rückbildung des Aldehyds, während im Wasser reichlich Wasserstoffsperoxyd nachweisbar ist.



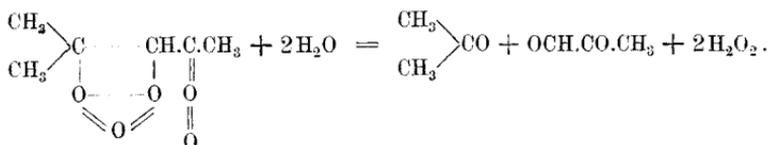
Es ist dies eine sehr merkwürdige Beobachtung und ich schliesse daraus, dass es ausser der früher geschilderten Wirkungsweise des Ozons noch eine zweite giebt, in der das Ozonmolekül sich nicht anlagert, sondern spaltet.

Für die Constitution der Ozonidkörper mit vier Sauerstoffatomen lässt sich aus den geschilderten Erfahrungen folgende Consequenz ziehen.

An die ungesättigten Carbonylverbindungen lagert sich ein Mol. Ozon unter Absättigung der Doppelbindung, während ein viertes Sauerstoffatom an das Carbonyl tritt. Man erhält z. B. dann für das Ozonid aus Mesityloxyd folgende Constitution:

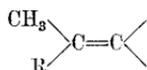


Die Spaltung mit Wasser würde dann nach dem früher gegebenen Schema folgendermassen vor sich gehen:

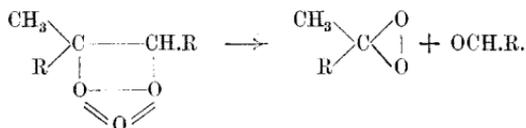


Aber gerade bei der Untersuchung der hier aufgeführten ungesättigten Ketone hat sich gezeigt, dass die Spaltung auch

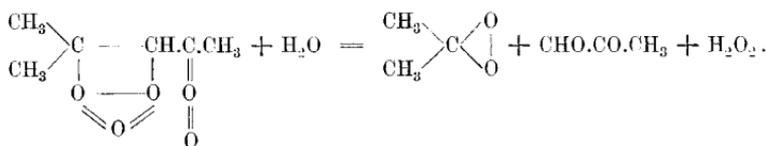
in einem anderen Sinne verlaufen kann und dieselbe Beobachtung ist hernach auch bei Vertretern anderer Körperklassen gemacht worden. Langheld beobachtete beim Einleiten von Ozon in Methylheptonon, dass sich auch bei peinlichem Ausschluss von Wasser stets an den Gefässwandungen ein Anflug von weissen Krystallen absetzte, die sich als Acetonsuperoxyd identificiren liessen. Später ist bestätigt worden, dass überall, wo in Körpern die Gruppierung



vorhanden ist, die analoge Erscheinung auftritt und besonders dann sich zeigt, wenn man die Behandlung mit Ozon länger als zur Absättigung der Doppelbindung nöthig fortsetzt, wir haben diesen Vorgang „überozonisiren“ genannt. Es findet dann also eine Spaltung an der Ozonidgruppe statt, die man folgendermassen formuliren kann:



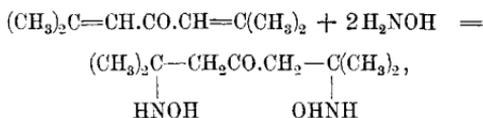
Bei einer derartigen Spaltung sollte dann, vorausgesetzt, dass sie quantitativ verläuft, kein Wasserstoffsperoxyd auftreten. Beim Mesityloxyd und Methylheptononozonid ist nun gleichwohl Wasserstoffsperoxyd nachzuweisen und ich schreibe die Ursache davon dem vierten, an das Carbonyl getretenen Sauerstoffatom zu³⁰⁾.



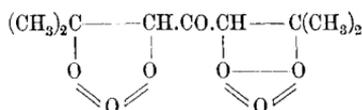
Eine Bestätigung dieser Annahme scheint in dem Verhalten des Phorons gegen Ozon gefunden zu sein. Das Phoron addirt

³⁰⁾ Harries und Türk, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1632 (1905).

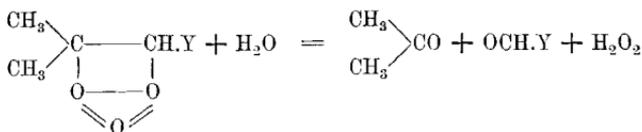
zwei Mol. Ozon, also insgesamt sechs Sauerstoffatome, nicht sieben, wie man nach den Erfahrungen beim Mesityloxyd u. a. erwarten sollte. Es verhält sich also dem Ozon ähnlich wie dem Hydroxylamin gegenüber, wo sich unter gewöhnlicher Bedingung bei der Einwirkung von überschüssigem freien alkoholischen Hydroxylamin nur zwei Hydroxylaminmoleküle an die doppelte Bindung anlagern und Triacetondihydroxylamin,



bilden. Das Carbonyl reagiert nicht mit. So verhält sich das Phoron auch gegen Ozon, es entsteht Phorondiozonid³¹⁾,



Dies zerfällt beim Behandeln mit Wasser anscheinend quantitativ in zwei Mol. Acetonsuperoxyd und Mesoxaldialdehyd, daneben bildet sich keine Spur von Wasserstoffsperoxyd, welches man erwarten sollte, wenn sieben Sauerstoffatome in das Molekül des Phorons eingetreten wären, d. h. wenn auch das Carbonyl noch ein At. Sauerstoff gebunden hätte, wie es z. B. beim Mesityloxyd geschieht. Man hätte übrigens zunächst auch an eine andere Interpretation des Auftretens des Acetonsperoxyds denken können: dass nämlich die Spaltung der Ozonide mit Wasser zuerst normal nach der Gleichung

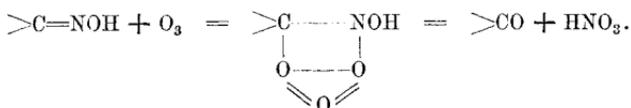


verläuft, dann aber das Aceton und das Wasserstoffsperoxyd in statu nascendi mit einander zu Acetonsperoxyd zusammenzutreten. Indessen stehen dieser Auslegung mehrere Beobach-

31) Harries und Türk, loc. cit.

tungen entgegen; man müsste z. B. erwarten, dass dort, wo sich Aceton bei der Spaltung bilden kann, dieses als Acetonsuperoxyd auftreten würde, dies ist aber nicht immer der Fall. Auch ist diese Frage nur dann schwierig zu entscheiden, wenn Acetonsuperoxyd selbst bei der Spaltung des Ozonids gewonnen wird, da es zufällig identisch mit dem Acetonsuperoxyd ist, welches auch durch directe Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Aceton leicht erhältlich ist. In anderen Fällen aber sind die Producte, welche bei der Ozonidumlagerung einerseits und bei der directen Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die resultirenden Spaltungsproducte an sich andererseits entstehen, verschiedenartig, z. B. bildet sich aus dem Diozonid aus Parakautschuk ein Lävulinaldehyddiperoxyd, welches man direct aus Lävulinaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd nicht gewinnen kann³²⁾.

Erwähnen will ich noch, dass ich auch das Verhalten der Stickstoffkohlenstoffdoppelbindung bezw. Stickstoffstickstoffdoppelbindung gegenüber Ozon untersucht habe. Vielleicht bildet sich auch hier ein Ozonid. Nimmt man die Oxydation z. B. eines Oxims bei Gegenwart von Wasser vor, so erhält man den zugehörigen Aldehyd bezw. Keton und Salpetersäure,



Dieses Gebiet wird augenblicklich näher untersucht, denn es ist für das Verhalten der Eiweissstoffe bezw. des Caseïns gegen Ozon von Wichtigkeit³³⁾.

Eigenschaften der Ozonide.

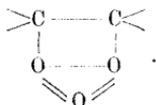
Die Ozonide sind im Allgemeinen dicke Oele oder glasige, farblose Syrupe, mehr oder weniger explosiv, von charakteristischem, unangenehm erstickenden Geruch. Soweit sie nicht beim Erhitzen explodiren, lassen sie sich im Vacuum theilweise

³²⁾ Harries, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1195 (1905).

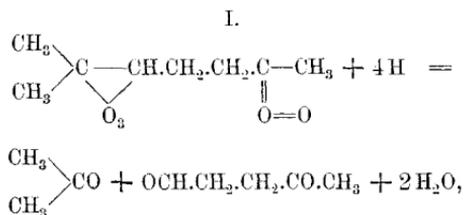
³³⁾ Vergl. Harries, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2990 (1905).

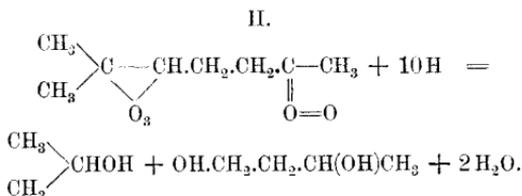
unzersetzt destilliren. Einige zersetzen sich hierbei unter Abgabe des Ozons und regeneriren die Ausgangskörper. Die Ozonide niedrig siedender Kohlenwasserstoffe sind sehr flüchtig und konnten deshalb bisher nicht isolirt werden. Nur die Ozonverbindungen des Benzols und seiner Derivate sind in krystallinischem Zustande erhalten worden. Soweit bisher untersucht wurde, besitzen sie die einfache Molekulargröße.

Die Ozonide zeigen die Reactionen der Peroxyde, indem sie Jod aus Jodkalium frei machen, Indigolösung bleichen und Permanganat entfärben, mit concentrirter Schwefelsäure betupft unter Verkohlung explosionsartig aufbrausen, zum Theil sind sie aber viel beständiger als diese. Es hat dies vielleicht seine Ursache darin, dass sich durch Anlagerung des Ozons an eine Doppelbindung ein fünfgliedriger Ring bilden kann, den ich bisher unter der Annahme der Viervalenz des Sauerstoffs folgendermassen formulirt habe:



Durch Wasser werden sie in der vorhin geschilderten Weise zersetzt, auch durch Brom werden sie allmählich angegriffen, es scheint dabei eine ähnliche Spaltung einzutreten wie durch Wasser. Die Ozonide lassen sich sehr bequem in ätherischer Lösung durch Aluminiumamalgam reduciren, wobei man es in der Hand hat, je nach der Menge des angewandten Amalgams entweder Aldehyde bzw. Ketone oder die entsprechenden primären oder secundären Alkohole zu erhalten. Nach folgenden Gleichungen ist dies zu erklären; z. B. beim Ozonid des Methylheptenons:





Die Einwirkung von Brom auf die Ozonide und ihre Reduction wird augenblicklich näher untersucht.

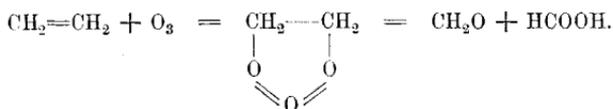
Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Es ist also klargestellt worden, dass die Einwirkung des Ozons auf organische Körper in zweierlei Weise vor sich gehen kann:

- I. Das Molekül des Ozons lagert sich als O_3 an und es entstehen die Ozonide. Hier kommen die Verbindungen mit ungesättigter Kohlenstoffbindung in Betracht.
- II. Das Molekül des Ozons spaltet sich bei der Einwirkung unter Bildung sehr labiler Peroxyde, indem nur ein At. Sauerstoff mit der oxydablen Gruppe in Reaction tritt.

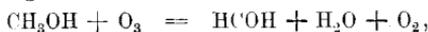
Nachprüfung der älteren Arbeiten.

Wenn man an der Hand dieser Thatsachen die älteren, vorhin besprochenen Arbeiten einer kritischen Nachprüfung unterzieht, so kommt man zu folgendem Resultat: Die Oxydation des Aethylens im wasserfreien Zustande erfolgt nach I. Es wird sich erst ein Ozonid bilden, welches sich unter Umlagerung direct in Ameisensäure und Formaldehyd spalten kann,



Die Oxydation der Alkohole zu Aldehyden erfolgt dagegen wahrscheinlich nach II, wie diejenige der Aldehyde zu den Säuren ^{33a)}.

^{33a)} Otto giebt folgende Gleichung an



dieselbe muss aber unvollständig sein, da sie die Bildung des Wasserstoffsperoxyds nicht berücksichtigt.

Die Peroxyde der Aldehyde zersetzen sich mit Eiswasser unter Rückbildung der Aldehyde und so ist es zu erklären, dass sich bei niedriger Temperatur die Aldehyde, besonders in der Fettreihe, so schwer zu den Säuren oxydiren lassen und auch ihre Darstellung mit Hilfe des Ozons durch directe Spaltung ungesättigter Körper bei Gegenwart von Wasser häufig so leicht gelingt.

Als ich die wahre Zusammensetzung der Ozonide festgestellt hatte, ging ich auch daran, die Angaben der älteren Arbeiten über peroxydartige Verbindungen, die bei der Einwirkung von Ozon auf Aether (Berthelot) und Benzol bezw. homologe Benzole (Renard) entstehen, zu revidiren. Beim Ozobenzol liess sich bald durch genaue Elementaranalyse beweisen, dass es nicht nach der Formel $C_6H_6O_6$, wie Renard angenommen hatte, sondern $C_6H_6O_9$ zusammengesetzt ist³⁴). Die weitere Untersuchung zeigte, dass sich dieses Benzoltriozonid auch gegen Wasser wie ein wahres Ozonid verhält, indem es sich unter Bildung von Glyoxal zersetzt:

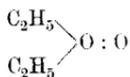


Bemerkenswerth ist nur, dass hierbei kein Wasserstoffperoxyd wie sonst gewöhnlich nachzuweisen ist. Vielleicht wird ein Theil des zuerst gebildeten Glyoxals durch das Wasserstoffsuperoxyd zu Kohlensäure oxydirt.

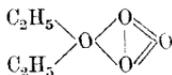
Das Benzol reagirt also nach I (vergl. Seite 335). Nun blieb noch das Aethylperoxyd übrig, dem Berthelot die Zusammensetzung $(C_2H_5)_4O_3$ beigelegt hatte. Auch diese Untersuchung habe ich in Gemeinschaft mit V. Weiss einer Nachprüfung unterzogen. Man erhält in der That nach den Angaben von Berthelot ein dickes, farbloses Liquidum, welches sich im Vacuum destilliren lässt, aber aus nicht erkennbaren Gründen häufig plötzlich mit furchtbarer Heftigkeit explodirt. Trotzdem gelang es uns, durch eine Reihe Elementaranalysen

³⁴) Harries und Weiss, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3431 (1904).

darzuthun, dass hier weder eine Verbindung der Zusammensetzung $(C_2H_5)_4O_9$, noch ein Peroxyd etwa der Formel



nach II, oder ein Ozonid der Formel



nach I vorliegen kann.

Die Substanz enthält nach den Analysen ganz ausnahmsweise viel Sauerstoff, ausserdem weichen die Resultate stark von einander ab. Es scheint fast, als wenn der Aether eine beliebig grosse Quantität Ozon aufnehmen könnte. Wegen der Gefährlichkeit der Substanz gelang es uns bisher nicht, ihre wahre Natur aufzuklären (vergl. Seite 375).

Unterschied zwischen Oxydation durch Ozon und Autoxydation.

Es ist hier eine passende Gelegenheit, auf den Unterschied der Ozonoxydation und der Autoxydation hinzuweisen. Engler³⁵⁾ hat bekanntlich die Hypothese aufgestellt, dass bei der Autoxydation sich immer zunächst ein Peroxyd aus dem oxydablen Körper durch Anlagerung molekularen Sauerstoffs bildet. Es ist ihm auch bei einigen ungesättigten Körpern gelungen, solche Peroxyde zu isoliren. Diese Peroxyde zeigen eine gewisse Aehnlichkeit mit den Ozoniden. Auch Baeyer und Villiger³⁶⁾ haben für die Autoxydation des Benzaldehyds einen gleichen Vorgang angenommen. Es bildet sich nach ihnen zuerst Benzoylwasserstoffsperoxyd, welches sich mit einem weiteren Molekül Benzaldehyd zu Benzoësäure reducirt,



Bei der Autoxydation addirt sich also das Molekül O_2 , während sich in ähnlichen Fällen Ozon nach zweierlei Rich-

³⁵⁾ Vergl. Monographie: Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, von C. Engler und J. Weissberg. Braunschweig 1904.

³⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1584 (1900).

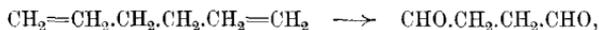
tungen als O_3 oder als O anlagert. Hierdurch wird die Frage angeregt, ob nicht bei der Autoxydation auch unter Umständen noch eine andere Modalität eintreten kann. Die Körper, bei denen thatsächlich die Anlagerung von O_2 beobachtet wurde, sind nicht sehr zahlreich.

Ozon als Hilfsmittel beim präparativen Arbeiten.

Das Ozon ist ein ganz ausgezeichnetes Hilfsmittel für das präparative organische Arbeiten; ich weise darauf hin, dass es mir mit seiner Hilfe gelungen ist, verschiedene bisher schwer zugängliche Ketoaldehyde und Dialdehyde zu isoliren. So gewinnt man den Lävulinaldehyd, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CHO$, leicht aus dem Methylheptenon und aus Allylacetone³⁷⁾. Aus Allylaminchlorhydrat liess sich das entsprechende Salz des interessanten Aminoacetaldehyds erhalten³⁸⁾,



Succindialdehyd entsteht bequem aus Diallyl³⁹⁾,



und man könnte die Methode der bisherigen aus Succindiald-oxim vorziehen, wenn nicht das Diallyl ziemlich schwierig halogenfrei zu bereiten wäre. Weiter habe ich in Gemeinschaft mit Türk aus Mesityloxyd das Methylglyoxal und aus Phoron den Mesoxaldialdehyd dargestellt und man wird auf diese Weise noch eine Reihe anderer neuer interessanter Verbindungen isoliren können, die bisher unzugänglich waren. Wichtiger aber, weil allgemeiner ist seine Verwendung zur

Bestimmung der Constitution unbekannter Verbindungen.

Zunächst kann man durch Herstellung der additionellen Producte, der „Ozonide“, ähnlich wie mit Halogenen feststellen, ob ein Körper eine aliphatische Doppelbindung besitzt.

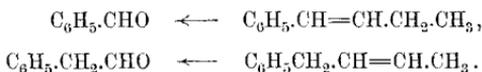
³⁷⁾ Harries, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1933 (1903).

³⁸⁾ Harries und Reichard, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 612 (1904).

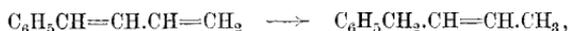
³⁹⁾ Türk, Inaug.-Dissert. Kiel, 1905.

Wie ich gesehen habe, wird der Trimethylenring nicht durch Ozon gesprengt. Dann aber lässt sich durch Spaltung dieser Ozonide mit Wasser oder durch Reduction die Lage der doppelten Bindung an der Hand der Spaltungsproducte ermitteln.

Ich erinnere hier daran, dass es mir gemeinschaftlich mit de Osa⁴⁰⁾ gelang, nachzuweisen, dass das Phenylbuten, welches man durch Abspaltung von Ammoniak aus dem 1-Phenyl-3-aminobutan, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CH_3$, erhält, ein Gemisch von zwei isomeren Kohlenwasserstoffen darstellt, denn bei der Behandlung des Ozonids mit Wasser erhält man zwei aromatische Aldehyde, Benzaldehyd und Phenylessigaldehyd. Daraus geht hervor, dass in einem Falle ein 1-Phenylbuten-(1), im anderen ein 1-Phenylbuten-(2) vorliegt,

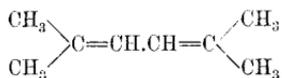


Gleichzeitig wurde mit Hilfe des Ozons nachgewiesen, dass das Phenylbuten von Klages⁴¹⁾, welches aus 1-Phenylbutadien-(1,3) durch Reduction erhalten war,



ein ganz einheitliches Product ist, denn man erhielt nur Phenylessigaldehyd bezw. Phenylessigsäure.

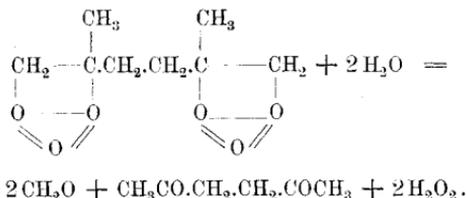
Auch bei Kohlenwasserstoffen mit mehreren aliphatischen Doppelbindungen kann man aus den Oxydationsproducten sehr gut einen Rückschluss auf seine Constitution ziehen. So zeigt der Zerfall des Diozonids des Diallyls zu Succindialdehyd, dass die doppelten Bindungen in der Stellung 1,5 sich befinden und dass das Diallyl 1,5-Hexadiën ist. Ein anderer Fall ist folgender: Türk versuchte mittelst des Grignard'schen Verfahrens aus Bernsteinsäurediäthylester durch Magnesiumjodmethyl einen Kohlenwasserstoff der Formel



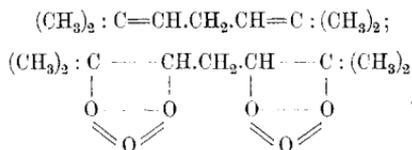
⁴⁰⁾ Harries und de Osa, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 842 (1904).

⁴¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2649 (1902).

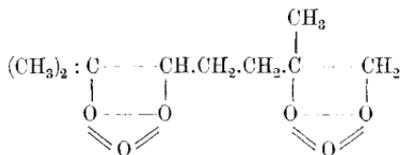
darzustellen, um mit Hilfe desselben durch Ozon reines Glyoxal zu gewinnen. Der Kohlenwasserstoff lieferte in der That ein Diozonid, welches mit Wasser aber nicht Glyoxal, sondern Acetylaceton gab:



Daraus geht hervor, dass der zugehörige Kohlenwasserstoff 2,5-Dimethylhexadien-(1,5) ist. Gemeinschaftlich mit R. Weil⁴²⁾ habe ich ein Diozonid des Dimethylheptadiens beschrieben und dem Kohlenwasserstoff bezw. dem Diozonid folgende Formeln zuertheilt:



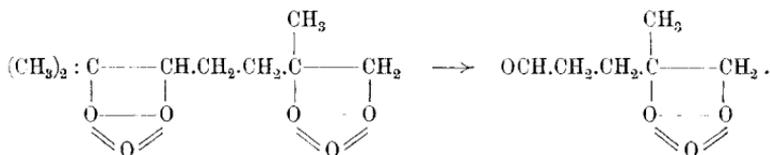
Wir hatten uns zu dieser Auffassung verleiten lassen, weil man nach der Zerlegung dieses Diozonids mit Wasser nicht die sehr empfindliche Pyrrolprobe erhält, d. h. beim Kochen mit Essigsäure und Ammoniak färbt sich ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspann nicht roth. Dieses hätte man aber beobachten sollen, wenn das Diozonid nach der Formel



constituirt wäre, weil dann Lävulinaldehyd entstehen müsste. Wie ich nun später gemeinschaftlich mit H. Türk festgestellt habe, kommt die letztere Constitution dem Hauptantheile des

⁴²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 845 (1904).

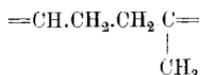
Dimethylheptadiëndiozonids dennoch zu. Der Grund, dass wir früher diesen wahren Zusammenhang nicht erkannten, liegt in der verschiedenen Spaltbarkeit der beiden Ozonidgruppen mit Wasser. Die eine wird nämlich sehr leicht, die andere schwer gesprengt. Wenn man nicht lange genug mit Wasser kocht, erhält man ein Zwischenproduct:



Dieses reducirt zwar Fehling'sche Lösung stark, liefert aber nicht die Pyrrolprobe, erst bei längerem Kochen zerfällt es in Lävulinaldehyd und Formaldehyd und Wasserstoff-superoxyd. Der Kohlenwasserstoff hat also die Constitution eines 2,6-Dimethylheptadiën-(2,6)



In ähnlicher Weise ist es gelungen, den den Kautschukarten zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff aufzuklären⁴³⁾. Auch hier entstand der Lävulinaldehyd als Spaltungsproduct; die Existenz der Gruppe



scheint besonders bevorzugt zu sein.

Sehr bequem lässt sich die Ozonmethode zur Feststellung der Stereoisomerie von ungesättigten Körpern verwenden, besonders der Säuren der Malein- und Fumarreihe. Ich habe gezeigt⁴⁴⁾, dass sowohl Malein- wie Fumarsäure in Glyoxylsäure zerfallen, also die doppelte Bindung an derselben Stelle besitzen.

Indessen ist dies bei den genannten Verbindungen so oft nach anderen Methoden geglückt, dass das Resultat nicht be-

⁴³⁾ Harries, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1195 (1905).

⁴⁴⁾ Harries, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1933 (1903).

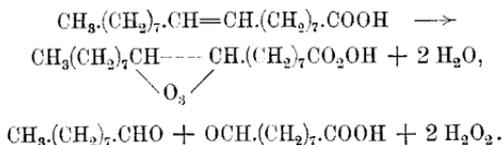
sonders bemerkenswerth erscheint. Weniger exact ergründet waren indessen die Constitutionsverhältnisse bei der Crotonsäure und der Isocrotonsäure. J. Wislicenus⁴⁵⁾ hat angenommen, dass die Isocrotonsäure dieselbe Constitution wie die Crotonsäure besitze und dass die Isomerie der beiden Säuren auf sterische Gründe zurückzuführen sei. Langheld⁴⁶⁾ hat auf meine Veranlassung gezeigt, dass Croton- und Isocrotonsäure durch Ozon bei Gegenwart von Wasser in Glyoxalsäure und Acetaldehyd zerfallen,



mithin die Annahme von Wislicenus berechtigt ist.

Kein genügender Beweis war bisher für die Isomerie der Oelsäure und der Elaïdinsäure, welche letztere bekanntlich durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Oelsäure gewonnen wird, erbracht. Trotzdem wird meistens angenommen, dass zwischen beiden Säuren das Verhältniss der Stereoisomerie wie bei der Crotonsäure und Isocrotonsäure besteht. Thieme hat auf meine Veranlassung die beiden Säuren nach der Ozonmethode untersucht und hat den Beweis für ihre Stereoisomerie in einfacher und exacter Weise durchführen können.

Beide Säuren geben Ozonide der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_6$, welche beim Erwärmen mit Wasser dieselben Spaltungsproducte liefern, nämlich Nonylaldehyd (bezw. Nonylsäure) und den Halbaldehyd der normalen Azelaïnsäure (bezw. Azelaïnsäure),



Bemerkenswerth ist, dass der Halbaldehyd der Azelaïnsäure, $\text{OCH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, so unbeständig ist, dass er sich schon mit dem Sauerstoff der Luft in kurzer Zeit oxydirt. Er konnte in reinem Zustande nicht isolirt werden. Der Nonyl-

⁴⁵⁾ Diese Annalen **248**, 281 (1888).

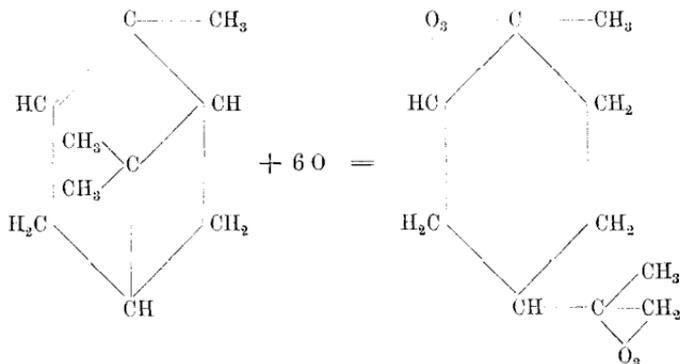
⁴⁶⁾ Inaug.-Dissert. Berlin, December 1904.

aldehyd ist als ein Bestandtheil des Rosenöls von H. Walbaum und K. Stephan⁴⁷⁾ beschrieben worden.

Wir haben gesehen, dass eine ganze Reihe von Constitutionsbestimmungen mit Hülfe des Ozons in einfacher Weise ausgeführt werden konnten. Ich will indessen nicht verschweigen, dass mir auch einige Fälle aufgefallen sind, wo die Einwirkung des Ozons bisher nicht zu klaren Resultaten geführt hat. Diese Fälle beschränken sich allerdings bisher auf einige Körper der Terpenreihe. Es sind besonders die Verbindungen Pulegon und Pinen.

Pulegon in Chloroform liefert ein Ozonid wie das Mesityloxyd. Oxydirt man aber Pulegon bei Gegenwart von Wasser, so erhält man nicht wie zu erwarten war, Methylcyclohexadion und Aceton, sondern eine aldehydische Substanz, die beim Stehen an der Luft in wenigen Minuten anscheinend in Methyladipinsäure oder eine homologe Säure übergeht. Das ist sehr merkwürdig und wird zur Zeit weiter studirt.

Pinen lässt sich in Chloroform sehr bequem mit Ozon beladen. Das Ozonid hat aber nicht die einfache Formel $C_{10}H_{16}O_3$, wie ich geglaubt hatte, sondern enthält viel mehr Sauerstoff. Nach der Spaltung mit Wasser kann man indessen Pinonsäure nachweisen. Der Hauptantheil des Ozonids, welches man aus Pinen gewinnt, scheint aber ein Product zu sein, welches sich nicht mehr vom Pinen ableitet und durch Aufspaltung des bicyclischen Ringsystems entstanden ist:

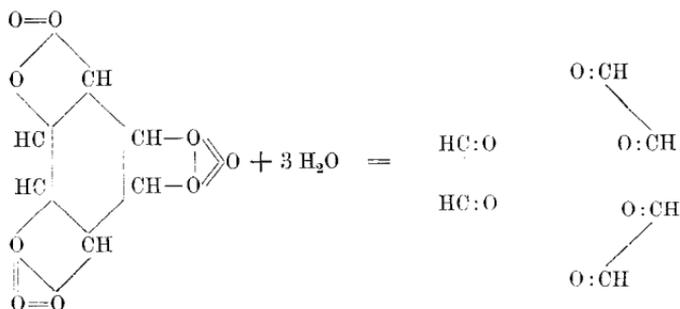


⁴⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2502 (1900); Walbaum und Hühlig, Ceylon Zimmtöl, Journ. f. pract. Chem. (2) **66**, 51 (1902); Synthese: L. Bouveault, Bull. Soc. chim. (3) **31**, 1322 (1904).

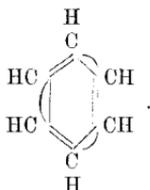
Das Pinen würde sich so dem Ozon gegenüber ähnlich wie bei der Autoxydation verhalten, wobei Sobrerol entsteht⁴⁸⁾. Die Untersuchung dieser Verhältnisse ist im Gange, auch bin ich augenblicklich im Begriff, das Verhalten der Terpenkörper im allgemeinen gegenüber Ozon eingehend zu erforschen.

Behandlung der Frage nach der Constitution des Benzols und seiner Derivate mit Hilfe des Ozons.

Aber nicht nur zur Constitutionsbestimmung kann man das Ozon mit Erfolg anwenden, sondern es lassen sich auch Fragen theoretischer Natur mit seiner Hilfe erörtern. Wie ich schon erwähnte liefert das Benzol mit Ozon ein Triozonid⁴⁹⁾, dem nach seinem Verhalten gegen Wasser folgende Formel beigelegt wurde:



Dieses Verhalten spricht nach meiner Meinung sehr für die Kekulé'sche und gegen die centrische Formel des Benzols. Der aromatische Charakter des Benzols ist ja nach Thiele⁵⁰⁾ dadurch zu erklären, dass sich die Partialvalenzen ausgleichen und die ursprünglichen Doppelbindungen inactiv werden:

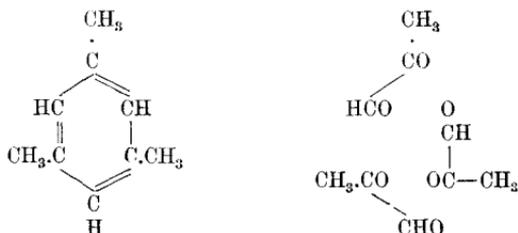


⁴⁸⁾ Vergl. Victor Meyer und Jacobsohn II. Seite 985 (1902).

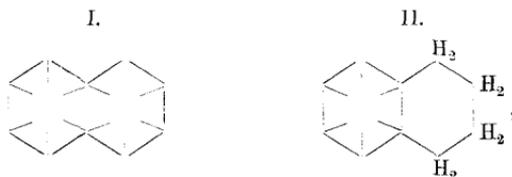
⁴⁹⁾ Harries und Weiss, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, (1904).

⁵⁰⁾ Joh. Thiele, diese Annalen **306**, 87 (1899).

Es hat sich ferner gezeigt, dass die Homologen des Benzols, wie schon Renard fand, ebenfalls Ozonide liefern, die sich gegen Wasser analog verhalten. Zu erwähnen ist, dass Mesitylenozonid hierbei Methylglyoxal bildet:

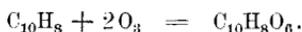


Weiter wurde die Untersuchung auf Naphtalin, Phenantren (Anthracen), Diphenyl u. s. w. ausgedehnt. Bamberger⁵¹⁾ hat bereits durch seine Hydrirungsarbeiten gezeigt, dass sich die einzelnen Ringsysteme bei der Anlagerung von Wasserstoff verschieden verhalten. Er stellte fest, dass die beiden Systeme des Naphtalins keine wahren Benzolringe seien, eines werde aber zu einem solchen, sobald das andere vier At. Wasserstoff aufnehme. Der hydrirte Ring hat dann die Eigenschaften einer offenen aliphatischen Kette alicyclischen Systems. Die Thatsachen bringt er in folgender Formel I zum Ausdruck, während er



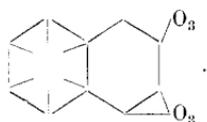
für das hydrirte Naphtalin die Formel II wählt. Die von Bamberger gefundenen Eigenthümlichkeiten des Tetrahydronaphtalins weiss Thiele mit seiner Theorie sehr gut in Einklang zu bringen.

Bei der Behandlung des Naphtalins mit Ozon hat sich nun gezeigt, dass dasselbe nur zwei Mol. davon addirt unter Bildung eines Naphtalindiozonids,

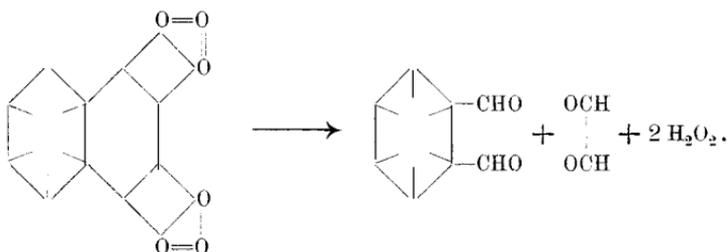


⁵¹⁾ Diese *Annalen* **257**, 1 (1890); Bamberger und Langfeld, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* **23**, 1124 (1790).

Dieses Diozonid hat folgende Structur:



Denn bei der Spaltung mit Wasser erhält man o-Phtalaldehyd und wahrscheinlich daneben Glyoxal.



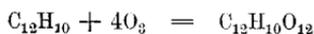
Die beiden Moleküle Ozon lagern sich also nur an einen Ring an. Es besteht daher Uebereinstimmung zwischen den Bamberger'schen und unseren Beobachtungen. Indessen könnte man aus den unsrigen den Schluss ziehen, dass in den beiden Ringen des Naphtalins die Bindungsverhältnisse verschieden sind.

In dem einen Ringe sind noch aliphatische Doppelbindungen wie im Benzol selbst, in dem anderen dagegen nicht mehr vorhanden. Die Bindungsverhältnisse sind festere, wie sich durch die centrische Formel am besten ausdrücken lässt:

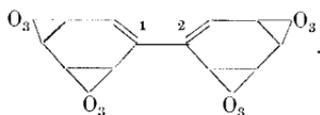


Auch das Phenantren verhält sich ähnlich wie das Naphtalin, während Anthracen wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht untersucht werden konnte.

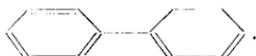
Anders als das Naphtalin verhält sich das Diphenyl, dieses nimmt vier Ozonmoleküle auf



und die Structurformel ist vielleicht die folgende:



Möglicherweise sind sterische Einflüsse an der doppelten Bindung 1 und 2 der Grund, dass nicht sechs Mol. addirt werden. Bamberger beobachtete bei der Hydrirung nur die Addition von vier At. Wasserstoff, zeigte aber, dass das Tetrahydrodiphenyl nachträglich noch vier At. Brom aufnehmen kann, so dass dann auch vier doppelte Bindungen wie bei dem Ozonid aufgehoben sind. Hieraus scheint hervorzugehen, dass im Diphenyl beide Ringe aliphatische Structur und nicht centrische besitzen:



Im Naphthalin muss der eine Ring durch den anderen beeinflusst werden. Man könnte daran denken, aus dem verschiedenen Verhalten gegen Ozon die Benzolderivate hinsichtlich ihrer Bindungsverhältnisse in den Ringsystemen in zwei Gruppen zu unterscheiden, d. h. in solche, welche Ozon addiren und solche, die es nicht thun. Wie wir gesehen haben, scheinen die meisten Benzole, welche durch Substitution eines positiven Restes entstanden sind, wie Toluol, Xylol, u. s. w. Ozon zu addiren, diejenigen aber, welche negativ sind, wie Nitrobenzole, Chlorbenzole, Phenoläther, Säuren, desgl. Ester u. s. w. sich dem Ozon gegenüber passiv zu verhalten. In der ersten Klasse von Verbindungen liesse sich dann die Bindungsweise nach aliphatischer Structur I, in der anderen die centrische Structur II annehmen⁵²⁾.



Natürlich wird es sich bei weiteren Untersuchungen zeigen, dass mit dieser Auffassung mancherlei Widersprüche bestehen; indessen, welche Theorie über die Constitution des Benzols und seiner Derivate wäre bisher ohne Controverse geblieben?

⁵²⁾ Das Problem ist eingehender in der Inaug.-Dissert. von Valentin Weiss, Kiel 1905 behandelt worden.

Ausführung der Versuche mit Ozon.

Als Apparate zur Ausführung der Ozonisierung haben sich im Laufe der Zeit zwei weite Röhren von untenstehender Form als zweckmässig erwiesen, welche durch mit Paraffin getränkte Korkstopfen verschlossen und unter einander verbunden sind.

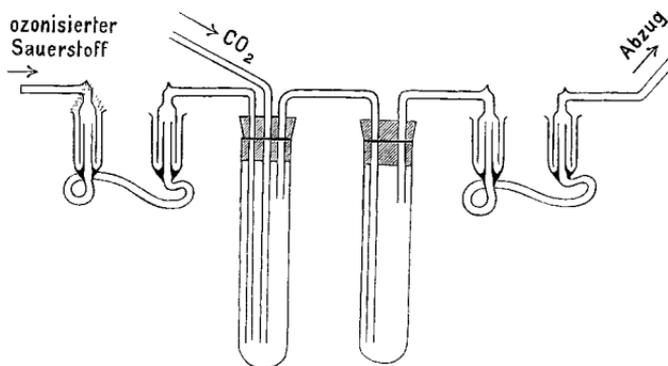
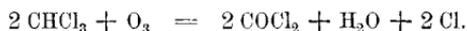


Fig. I.

Diese Gefäße werden in Kältemischung gesetzt und nur das erste Rohr mit der zu oxydirenden Substanz beschickt. Das zweite Rohr dient zur Sicherheit, falls bei flüchtigen oder schäumenden Substanzen etwas übergerissen wird. Am ersten Gefäß befindet sich noch ein Einleitungsrohr für Kohlensäure. Diese Vorrichtung hat den Zweck die Explosionsgefahr herabzusetzen und hat in manchen Fällen auch Erfolg gehabt. Das Ableitungsrohr am Ende des Apparates führt in den Abzug. Als bestes Dichtungsmittel bei dem Ein- und Ableitungsrohre kann das Quecksilberschlussssystem von Siemens & Halske empfohlen werden.

Allmählich ist man dazu gekommen, die Ozonisierung möglichst in einem wasserfreien Lösungsmittel vorzunehmen und, wenn irgend möglich, zunächst die Ozonide zu isoliren. Natürlich dürfen diese Lösungsmittel selbst möglichst wenig von Ozon angegriffen werden, ausserdem müssen sie leicht flüchtig sein, damit sie nachher bei niederer Temperatur im

Vacuum abdestillirt werden können. Lösungsmittel von diesen Eigenschaften sind bei 60° siedender Petroläther und Chloroform. Petroläther lässt sich aber schwer ganz von höher siedenden Kohlenwasserstoffen befreien und es ist zu befürchten, dass letztere nach dem Eindampfen im Vacuum durch das Ozonid zurückgehalten werden, ausserdem sind die sich bildenden Ozonide meistens in Petroläther unlöslich und fallen aus. Ich habe daher Chloroform, welches peinlichst getrocknet sein muss, vorgezogen. Leitet man in reines Chloroform unter starker Kühlung Ozon ein, so erhält man eine tiefblau gefärbte Lösung, deren blaue Farbe beim Herausnehmen aus der Kältemischung bald verschwindet, indem das in Chloroform gelöste Ozon verdunstet. Bei längerer Einwirkung beobachtet man, dass kleine Mengen von Carbonylchlorid entstehen. Diese Bildung erklärt sich vielleicht nach der Gleichung:



Infolgedessen enthalten die nach diesem Verfahren hergestellten Ozonide meistens Spuren von Chlor. Zur Reinigung kann man die Ozonide dann in wenig Essigäther aufnehmen und durch niedrigsiedenden Petroläther fällen. Das Chloroform hat die Eigenschaft die Explosionsgefahr herabzusetzen, Substanzen, wie z. B. das Diallyl, welche im reinen Zustande mit Ozon auf das heftigste explodiren, lassen sich in Chloroform ohne Schwierigkeit in die Ozonide überführen, nur muss man beim Abdampfen des Lösungsmittels vorsichtig sein und die Temperatur des Wasserbades nicht über 20° steigen lassen. Das Ende der Reaction sieht man gewöhnlich daran, dass beim Einleiten des Ozons keine weissen Nebel mehr auftreten. Woraus diese Nebel bestehen, ist bis jetzt nicht festgestellt worden. Pro Gramm Substanz rechnet man dazu gewöhnlich $\frac{3}{4}$ bis zwei Stunden.

Zur Zerlegung werden die Ozonide dann in Eiswasser gegossen, bezw. mit Eiswasser aus dem Kolben herausgespült, einige Zeit sich selbst überlassen und dann ganz allmählich auf dem Wasserbade am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis

man sieht, dass sie verschwunden sind oder sich verändert haben⁵³⁾).

Manchmal empfiehlt es sich, die öligen Ozonide direct mit Wasserdampf zu behandeln⁵⁴⁾, doch ist hierbei Vorsicht am Platze. Ungesättigte Säuren sind manchmal mit Vortheil in Form der Natriumsalze in Wasser zu lösen und dann Ozon einzuleiten. Die Spaltproducte zu isoliren wird jedesmal Sache des Experimentirens sein.

Ozonerzeuger.

Es kann nicht meine Aufgabe sein, an dieser Stelle eine genaue Besprechung der elektrischen Apparate zu geben, die mir die Firma Siemens & Halske zu meinen Versuchen zusammengestellt hat. Denn ich habe keinerlei Verdienst an der Construction derselben, auch sind sie im Prinzip schon anderwärts beschrieben worden. Ich will hier kurz nur meine, den Chemiker, welcher keine besondere Kenntniss von grösseren elektrischen Betrieben besitzt, interessirenden Erfahrungen mittheilen. Vorher nehme ich aber gern Gelegenheit, den Herren Director Dr. Franke und Chefchemiker Dr. Erlwein für ihr freundliches Entgegenkommen bei meinen Bestrebungen bestens zu danken. Zur Ozonerzeugung dient wie früher die dunkle elektrische Entladung, d. h. nach Lenard die ultravioletten Strahlen, welche auf Sauerstoff einwirken. Um dieselbe zweckmässig auszunützen wird der Sauerstoff durch ein System von zehn neben einander (nicht hinter einander) geschalteten gläsernen Berthelot-Röhren geleitet, welche der Reihenauf in eine Metallröhre mittelst Wood'schem Metall eingekittet sind. Diese Röhren, in denen je ein Elektrodendraht steckt, sind mit Wasser gefüllt und stehen in einem grossen Elementenglase, welches seinerseits ebenfalls bis zur gleichen Höhe mit Wasser beschickt ist. Die innen in den zehn Röhren stehenden Aluminiumelektroden

⁵³⁾ Vergl. Harries und Türk, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1630 (1905).

⁵⁴⁾ Vergl. Harries, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1195 (1905).
Annalen der Chemie **343**. Bd.

werden oberhalb des Apparates durch einen langen Draht verbunden, welcher den einen Pol für den Strom bildet. Ein anderer Aluminiumdraht wird aussen in das Wasserbassin gesteckt und bildet den anderen Pol. Dieser Apparat⁵⁵⁾, welcher zwar sehr elegant aussieht, besitzt mancherlei Nachteile.

Erstens ist das viele Metall schädlich, wenn nicht gefährlich; zweitens kommt es häufig vor, dass einzelne der gläsernen Berthelot-Röhren durch den stark gespannten Strom zerschlagen werden. Man hat dann mit der Auswechslung grosse Schwierigkeiten und muss den ganzen Betrieb unterbrechen, drittens ist der Apparat recht theuer.

Diese Nachteile habe ich folgendermassen aufgehoben. Der ganze Apparat, sowie Zu- und Ableitungsröhre besteht aus Glas, er wird der grösseren Haltbarkeit wegen mit der Elementenglas in einen einfachen hölzernen Kasten gesetzt. Die einzelnen Berthelot-Röhren stehen unter Quecksilberdichtung und können jederzeit herausgehoben und ausgewechselt werden.

Fig. II zeigt die Form einer Berthelot-Röhre und die Art, wie sie durch Quecksilberschluss auf den Zu- und Ableitungsröhren a bzw. b aufsitzt, diese Röhren sind hier nur im Durchschnitt gegeben. Fig. III stellt eine Anordnung des ganzen Apparates von oben projicirt dar. c ist das Elementenglas, d der Holzkasten, an dem die Röhren a und b befestigt sind, Hg sind die Quecksilberschlüsse, e und f die Elektroden.

Zum Betriebe dient Wechselstrom, circa 2 Amp. 110 Volt, der in einem Oeltransformator auf circa 10 000 Volt gespannt wird. Da das Wasser im Ozonisor sich allmählich erwärmt, ist es gut, Vorrichtung zu treffen, dass es wie in einem Liebigkühler zur Kühlung ständig zu- und abfliessen kann, denn es

⁵⁵⁾ wird von der Firma Siemens & Halske zum Preise von 250 Mark abgegeben. Der nachher beschriebene Apparat kostet dagegen nur circa 75 Mark und wird vom Glasbläser Müller, Kiel, angefertigt.

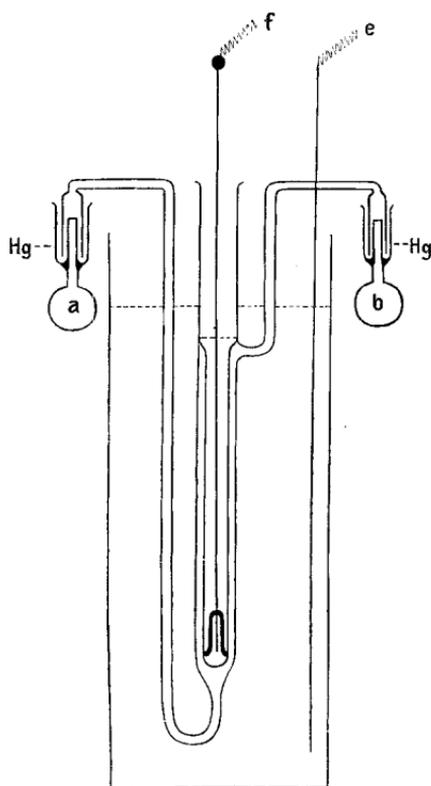


Fig. II.

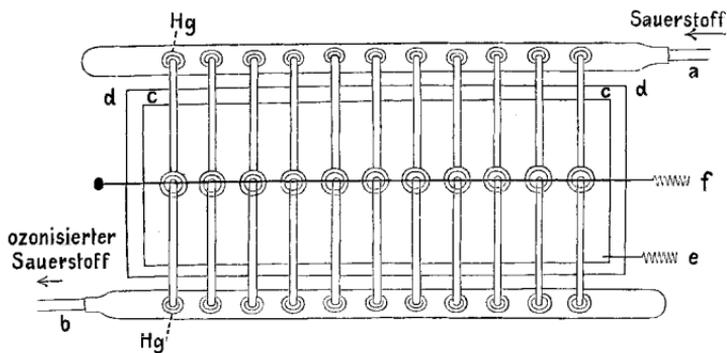


Fig. III.

ist ja bekannt, dass die Bildung des Ozons mit steigender Temperatur abnimmt. Der Sauerstoff muss sehr gut vor dem Einleiten getrocknet werden, um Spitzenentladung zu vermeiden. Die Durchschnittsgeschwindigkeit von fünf bis sechs Liter Sauerstoff in 12 Minuten ergibt circa 5,6 pC. Ozon auf 100 g Gas berechnet⁵⁶⁾. Die Bestimmung des Ozons wurde nach Ladenburg und Quasig⁵⁷⁾ ausgeführt, indem man das Gas in nicht angesäuerte Jodkalilösung einleitete. Säuert man die Jodkalilösung vor dem Einleiten an, so werden zu grosse Werthe gefunden. Die relativ hohen Angaben der technischen Literatur, bis zu 20 pC. Ozon, sind wohl auf diesen Irrthum zurückzuführen.

Wenn man im chemischen Laboratorium eine Lichtstromleitung mit Wechselstrom zur Verfügung hat, so ist die ganze Anlage bequem einzurichten, man hat nur einen Vorschaltwiderstand anzubringen und kann den reducirten Strom direct transformiren.

Meistens ist indessen, wie in Berlin und Kiel, kein Wechselstrom, sondern Gleichstrom vorhanden. Man muss also den Gleichstrom, um ihn spannen zu können, erst durch die Wechselstrommaschine schicken. Hierdurch wird die Anlage complicirter. Ich benutze in Kiel eine Wechselstrommaschine, die, durch einen Motor von $\frac{3}{4}$ PS getrieben, circa 1300 Umdrehungen macht. Das beigefügte Bild (Fig. IV) zeigt die jetzige Ozonanlage im Laboratorium zu Kiel, indessen sind auf dem Bilde die Schutzanlagen fortgelassen.

In der von mir früher benutzten Anlage wurde der Wechselstrom durch einen kleinen Commutator erzeugt, der mittelst eines kleinen Motors in Rotation versetzt wurde. Diese Anlage ist aber für den Dauerbetrieb zu präparativen Arbeiten ganz ungenügend, da er nach einigen Stunden häufig versagt. Ich kann vor derselben, obwohl sie billiger ist, nur nachdrücklich warnen.

⁵⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 1184 (1901).

⁵⁷⁾ Vergl. Inaug.-Dissert. von V. Weiss, Kiel 1905.