Experimenteller Theil.

I. Ueber die Ozonide sauerstoffhaltiger Substanzen¹⁾;

von Kurt Langheld.

Zur Kenntniss der Darstellung der im Folgenden beschriebenen Ozonide soll vorausgeschickt werden, dass die Ausgangskörper zunächst durch mehrtägiges Stehen über Magnesiumsulfat getrocknet und dann fractionirt wurden. Die mittlere Fraction wurde besonders aufgefangen und zur Ozonisation benutzt, während des Durchleitens des Ozons wurde stark gekühlt. Die Operation nahm für je 3 g im Durchschnitt zwei Stunden in Anspruch. Die auf diese Weise gebildeten Ozonide wurden zur Entfernung von überschüssigem Ozon oder Sauerstoff während mehrerer Stunden im Vacuumexsiccator an die Vacuumpumpe angeschlossen. Bei einigen sehr zersetzlichen Ozoniden wurde das Gefäss, in dem sie bereitet waren, direct unter starker Kühlung evacuirt. Die Löslichkeitsverhältnisse sind bei den meisten Ozoniden ähnlich; sie werden von Aether, Benzol, Essigester, Chloroform leicht, in Petroläther, Ligroin schwer aufgenommen.

Normale Ozonide ungesättigter sauerstoffhaltiger Substanzen.

Im allgemeinen Theile ist besprochen worden, dass die ungesättigten Alkohole normale Ozonide bilden und dass das Hydroxyl bei Ausschluss von Wasser zunächst nicht verändert wird ^{1a)}).

¹⁾ Kurt Langheld, Inaug.-Dissert. Berlin, 1904.

^{1a)} Es wäre denkbar, dass auch bei Ausschluss des Wassers ein primäres oder secundäres Hydroxyl allmählich zum Carbonyl oxydirt würde, dann könnte aber auch noch ein viertes Sauerstoffatom unter Bildung einer Peroxydgruppe gebunden werden. Die Resultate einiger Analysen deuten auf diesen Vorgang hin.

Allylkoholozonid,

Das Ozonid ist ein wasserklarer Syrup, der sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Gasentwicklung zersetzt. Beim Kochen mit Wasser erleidet er Aldehydspaltung, einen ähnlichen Zerfall scheint er bei der Destillation im Vacuum zu erleiden; genauer wurden diese Vorgänge noch nicht untersucht.

I. 0,2044 g gaben 0,2477 CO₂ und 0,1136 H₂O.

II. 0,1805 g „ 0,2182 CO₂ „ 0,1002 H₂O.

	Berechnet für C ₃ H ₆ O ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	33,96	33,05	32,98
H	5,66	6,17	6,17

Molekulargewicht

nach der Gefriermethode im Beckmann'schen Apparate.

I. Benzol 17,87 g, Substanz 0,1888 g, Depression 0,400°.

II. Eisessig 21,00 g, Substanz 0,2913 g, Depression 0,3840°.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Molgew.	106	132	140

Secundäres Methylheptenolozonid,

Das secundäre Methylheptenol²⁾ wurde durch Reduction von Methylheptenon mit Natrium und Alkohol gewonnen. Das Ozonid ist ein Oel wie der Ausgangskörper, sein spezifisches Gewicht beträgt 1,0992 bei 25,5°. Beim Kochen mit Wasser erleidet es Aldehydspaltung.

0,1603 g gaben 0,3152 CO₂ und 0,1758 H₂O.

	Berechnet für C ₈ H ₁₆ O ₄	Gefunden
C	54,54	53,64
H	9,09	10,11

²⁾ Wallach, diese Annalen **275**, 171 (1893).

Molekulargewicht.

I. Benzol 20,01 g, Substanz 0,2607 g, Depression 0,407°.

II. Eisessig 19,83 g, Substanz 0,3823 g, Depression 0,5180°.

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
Molgew.	176	160	147

Tertiäres Methylhexenolozonid,

Das *tertiäre Methylhexenol* wurde nach dem Grignard-schen Verfahren ³⁾ aus Allylaceton und Magnesiumjodmethyl dargestellt. Das wasserhelle, angenehm riechende Liquidum siedet bei circa 57° unter 16 mm Druck.

0,1696 g gaben 0,4588 CO₂ und 0,1875 H₂O.

Berechnet für		Gefunden
C ₇ H ₁₄ O		
C	73,68	73,77
H	12,28	12,28

Molekulargewicht.

Eisessig 20,26 g, Substanz 0,2231 g, Depression 0,418°.

Berechnet		Gefunden
Molgew.	114	102

Das Ozonid dieses tertiären Alkohols ist äusserlich dem Ausgangskörper ähnlich. Sein spezifisches Gewicht beträgt bei 23,5° 1,0703. Durch Kochen mit Wasser erleidet es die Aldehydspaltung.

0,2003 g gaben 0,3707 CO₂ und 0,1609 H₂O.

Berechnet für		Gefunden
C ₇ H ₁₄ O ₄		
C	51,85	50,47
H	8,64	8,64

Molekulargewicht.

I. Benzol 19,50 g, Substanz 0,2310 g, Depression 0,350°.

II. Eisessig 17,30 g, Substanz 0,1975 g, Depression 0,263°.

³⁾ Ann. chim. phys. [7] **24**, 433 (1901).

explosiver Syrup. Beim Kochen mit Wasser zerfällt er, wie schon früher gezeigt wurde⁵⁾, in Formaldehyd, Lävulinaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd. Das spezifische Gewicht beträgt 1,1814 bei 19°.

I. 0,1653 g gaben 0,2697 CO₂ und 0,092 H₂O.

II. 0,1586 g „ 0,2588 CO₂ „ 0,0971 H₂O.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_6H_{10}O_4$	$C_6H_{10}O_5$	I.	II.
C	49,31	44,44	44,50	44,50
H	6,85	6,17	6,17	6,80

Molekulargewicht.

I. Benzol 19,42 g, Substanz 0,2345 g, Depression 0,311°.

II. Eisessig 18,80 g, Substanz 0,2432 g, Depression 0,313°.

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
Molgew.	162	192	158

Methylheptenonozonid,

Das Ausgangsmaterial wurde durch Spaltung von Citral nach Verley erhalten. Die Ozonisation ergibt einen wasserhellen Syrup, der von kleinen weissen Kryställchen durchsetzt ist. Der Schmelzpunkt derselben liegt roh bei 127° und deutet darauf hin, dass Acetonsuperoxyd vorliegt⁶⁾. Das spezifische Gewicht beträgt bei 19° 1,1380.

⁵⁾ Harries, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1933 (1903).

⁶⁾ Später ist dies eingehend bewiesen worden.

Es mag hier bemerkt werden, dass das Methylheptonen sich jetzt am besten zur Darstellung von Lävulinlaldehyd eignet. Zu dem Zwecke wird reines Metholheptonen (10 g) in Kältemischung mit Ozon zehn Stunden lang behandelt, das Ozonid mit 20 cem warmen Wassers aus dem Einleitungsgefäß herausgespült und darauf langsam bis zum Sieden erhitzt. Im Kühler setzt sich in reichlicher Menge das Acetonsuperoxyd ab. Man filtrirt, neutralisirt mit wenig Natriumbicarbonat, salzt mit Kaliumcarbonat aus und

I. 0,1732 g gaben 0,3181 CO₂ und 0,1120 H₂O.II. 0,1735 g „ 0,3132 CO₂ „ 0,1136 H₂O.

	Berechnet für		Gefunden	
	C ₈ H ₁₄ O ₄	C ₈ H ₁₄ O ₅	I.	II.
C	55,16	50,52	50,09	49,23
H	8,04	7,36	7,21	7,27

Molekulargewicht.

Benzol 19,67 g, Substanz 0,2543 g, Depression 0,422°.

Eisessig 19,41 g, Substanz 0,2247 g, Depression 0,289°.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Molgew.	190	155	158

Citronellalozonid, C₁₀H₁₈O₅.

Das Ozonid ist ein wasserklarer, mitunter etwas gelblicher Syrup, der sehr beständig und fast gar nicht explosiv ist. Das spezifische Gewicht beträgt bei 21° 1,0746. Bei der Destillation im Vacuum zerfällt das Ozonid zum Theil in den Aldehyd und Sauerstoff. Die Spaltung mit Wasser ist noch nicht genauer verfolgt worden; es scheint sich dabei ein Ketoaldehyd, C₉H₁₆O₃, zu bilden.

0,1405 g gaben 0,2917 CO₂ und 0,0960 H₂O.

	Berechnet für		Gefunden
	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	C ₁₀ H ₁₈ O ₅	
C	59,40	55,05	56,61
H	8,91	8,26	7,59

Molekulargewicht.

Benzol 18,95 g, Substanz 0,2143 g, Depression 0,166°.

Eisessig 21,00 g, Substanz 0,3011 g, Depression 0,200°.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Molgew.	218	340	281

schüttelt den abgeschiedenen Aldehyd zehnmal mit Aether aus. Der Aether wird im Vacuum abgedampft. Nach einmaligem Sieden im Vacuum erhält man so in einer Ausbeute von 4–5 g reinen Lävulinaldehyd.

C. Harries.

Bei diesem Ozonid wie bei dem des Citrals geben die Molekulargewichtsbestimmungen grosse Abweichungen von der monomolekularen Formel.

Citralozonid, $C_{10}H_{16}O_5$.

Das Citralozonid ist ein wasserklarer Syrup vom spec. Gew. 1,1486 bei 21°. Wenn man Ozon direct in Citral einleitet, erhält man ein Ozonid, das durch Aufnahme von nur vier At., nicht sieben At. Sauerstoff, wie man erwarten sollte, entstanden ist. Das Citralozonid zerfällt im Unterschiede zum Citronellalozonid sehr leicht beim Erwärmen mit Wasser; es ist bisher aber noch nicht gelungen, den eigenthümlichen, sehr zersetzlichen Dialdehyd, welcher sich dabei bildet, genau zu charakterisiren. Die Aufklärung dieser Verhältnisse dürfte für die Chemie des Citrals interessant sein.

I. 0,2009 g gaben 0,3943 CO_2 und 0,1295 H_2O .

II. 0,1856 g „ 0,3724 CO_2 „ 0,1319 H_2O .

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{10}H_{16}O_4$	$C_{10}H_{16}O_5$	I.	II.
C	60,00	55,55	53,53	54,72
H	8,00	7,40	7,16	7,90

Molekulargewicht.

I. Benzol 19,55 g, Substanz 0,2089 g, Depression 0,150°.

II. Eisessig 22,30 g, Substanz 0,2563 g, Depression 0,149°.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Molgew.	216	356	300

Isocrotonsäureozonid,

Diese Verbindung ist wegen ihrer Eigenschaften von besonderem Interesse. Sie bildet einen gelblichen, klaren Syrup, der äusserst explosiv ist und, auf Zeug gebracht, dasselbe in kurzer Zeit entzündet. Bei einigem Stehen wird die Isocrotonsäure unter Sauerstoffentwicklung daraus regenerirt. Mit Wasser

zersetzt sich das Ozonid unter Zischen. Trotz der Zersetzlichkeit der Substanz konnten recht genau stimmende Analysenwerthe erhalten werden; man muss nur, wie bei allen explosiven Ozoniden, bei der Elementaranalyse zu Anfang sehr langsam anwärmen.

I. 0,2018 g gaben 0,2372 CO₂ und 0,0766 H₂O.

II. 0,1623 g „ 0,1937 CO₂ „ 0,0627 H₂O.

	Berechnet für		Gefunden	
	C ₄ H ₆ O ₅	C ₄ H ₆ O ₅	I.	II.
C	35,82	32,00	32,05	32,56
H	4,47	4,00	4,21	4,31

Molekulargewicht.

Eisessig 21,03 g, Substanz 0,2564 g, Depression 0,424°.

	Berechnet	Gefunden
Molgew.	150	112

Feststellung der Constitution der Isocrotonsäure.

2 g Isocrotonsäure werden in 20 g Wasser gelöst und eine Stunde ozonisirt. Der reichlich gebildete Acetaldehyd wird im Vacuum abgedunstet und die zurückbleibende Flüssigkeit mit essigsauerm Phenylhydrazin versetzt. Es schied sich ein gelber Krystallbrei ab, welcher bereits, ohne umkrystallisirt zu werden, den Schmelzpunkt des Glyoxylsäurephenylhydrazons (144°) aufweist. Die Ausbeute ist quantitativ und entspricht der Spaltung:

$$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{OCHCOOH} + \text{H}_2\text{O}_2.$$

**Einwirkung des Ozons auf einen gesättigten Aldehyd.
Oenanthylperoxyd.**

In der zusammenfassenden Abhandlung sind die Gründe dargelegt worden (Seite 319), welche zu diesen Versuchen führten. Es wurde beobachtet, dass ungesättigte Körper mit Carbonyl statt drei vier Sauerstoffatome addiren. Um zu sehen, ob das Auftreten des vierten Sauerstoffs durch das Carbonyl bedingt sei, wurde in eine gesättigte Carbonylverbindung Ozon in der Kälte bei Ausschluss von Wasser eingeleitet. Es zeigte sich, dass hierbei Oenanthol den gewünschten Aufschluss ergab.

2 g peinlich gereinigtes Oenanthol wurden zwei Stunden lang ozonisirt. Aeusserlich ist keine Veränderung zu beobachten, der Geruch des Oenanthols ist aber vollständig verschwunden. Statt dessen hat die Flüssigkeit deutlich den eigenthümlichen Geruch der Ozonide angenommen und zeigt beim Schütteln mit Wasser die Wasserstoffsuperoxydreaction. Lässt man das Oel einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bildet sich unter starker Selbsterwärmung Oenanthylsäure, was ebenfalls schon durch die Veränderung des Geruches zu constatiren ist. Schüttelt man andererseits das ozonidartige Product mit Eiswasser, so wird das Oenanthol zurückgebildet. Die Substanz zeigt im Uebrigen alle Ozonidreactionen und ist in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig leicht löslich; Natronlauge bildet das Natriumsalz der Oenanthylsäure, kalte verdünnte Schwefelsäure spaltet Sauerstoff ab. Eine grössere Anzahl Elementaranalysen zeigen in Uebereinstimmung an, dass das Molekül des Oenanthols nur ein At. Sauerstoff aufgenommen hat:

I. 0,1943 g gaben 0,4559 CO₂ und 0,1944 H₂O.

II. 0,1816 g „ 0,4193 CO₂ „ 0,1799 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₇ H ₁₄ O ₂	I.	II.
C	64,61	64,00	63,03
H	10,77	11,12	11,01

Molekulargewicht.

Eisessig 19,12 g, Substanz 0,2314 g, Depression 0,393°.

	Berechnet	Gefunden
Molgew.	130	120
$n_D^{20} = 1,42876.$		$\Delta_{80} = 0,9081.$

Mol.-Ref. 36,885, berechnet für Oenanthylperoxyd 36,653 (der angelagerte Sauerstoff als Carbonylsauerstoff nach Brühl in Rechnung gezogen).

Zum Vergleich Oenanthol:

$$n_D^{15} = 1,41617. \quad \Delta_{15} = 0,82264.$$

Mol.-Ref. 34,79, berechnet 34,32