

# Über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen;

von C. Harries.

[Zweite Abhandlung.]

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingelaufen am 21. Mai 1910.)

Seit dem Erscheinen meiner ersten zusammenfassenden Abhandlung<sup>1)</sup> über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen vor ungefähr 5 Jahren ist eine größere Anzahl eigener wie auch fremder Untersuchungen in anderen Zeitschriften veröffentlicht worden, welche dieses Arbeitsgebiet nach mancherlei Richtungen hin vertieft und erweitert haben. Die Grundlagen, welche ich damals gegeben habe, sind aber bestehen geblieben. Man darf daher nicht erwarten, daß in der vorliegenden zweiten Abhandlung wesentlich Neues mitgeteilt werden wird. Es liegen Ausarbeitungen von in der ersten Abhandlung schon angeregten Problemen vor, Ergänzungen und Korrekturen früherer Publikationen. Es soll nun nicht behauptet werden, daß das oben gestellte Thema bereits erschöpft sei. Im Gegenteil, der Leser wird aus den hier mitgeteilten Erfahrungen entnehmen können, daß viele Lücken nach verschiedenen Richtungen hin bestehen, die noch der Ausfüllung bedürfen.

## *Über die Wirkungsweise des Ozons.*

In der ersten Abhandlung habe ich die Ergebnisse meiner Untersuchungen hierüber in folgenden Sätzen zusammengefaßt:

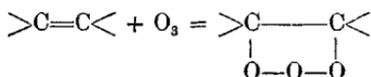
1. „Das Molekül des Ozons lagert sich als  $O_3$  an und es entstehen die Ozonide. Hier kommen die Verbindungen mit ungesättigter Kohlenstoffbindung in Betracht.“

---

<sup>1)</sup> Diese Annalen **343**, 311 (1906).

2. „Das Molekül des Ozons spaltet sich bei der Einwirkung unter Bildung sehr labiler Peroxyde, indem nur ein Atom Sauerstoff mit der oxydablen Gruppe in Reaktion tritt.“

Die Anlagerung des Moleküls Ozon nach 1 erfolgt bei allen Verbindungen mit Kohlenstoffdoppelbindung nach der allgemeinen Gleichung:



Ich habe schon in der ersten Abhandlung hervor-  
gehoben<sup>1)</sup>, daß man diese Reaktion zur Bestimmung der ungesättigten Natur eines Körpers, bzw. der Zahl der Äthylenbindungen benutzen könne, weil sie dort, wo keine weitergehenden Zersetzungen stattfinden, quantitativ verläuft. Es ist in noch früheren Arbeiten<sup>2)</sup> darauf hingewiesen worden, daß die Ozonide gesättigte Natur besitzen, Brom nicht mehr entfärben, dann aber auch, daß sie oxydierend wirken, indem sie Jod aus Jodkalium in Freiheit setzen. Ich betone meine Priorität in dieser Beziehung nochmals ausdrücklich, weil später von anderer Seite die Sache so dargestellt worden ist, als wenn ich und meine Mitarbeiter diese Eigenschaften übersehen hätten.

Die Zerfallreaktion des Ozons mit organischen Verbindungen nach 2 erfolgt bei gesättigten Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Ketonen und Aldehyden, bei ersteren drei sehr langsam, bei letzteren leicht. Bei Aldehyden entstehen sehr labile Peroxyde  $RCHO + O_3 = RCHO_2 + O_2$ . Früher wurde das Heptylperoxyd  $CH_3(CH_2)_5CHO_2$  beschrieben. Jetzt sind eine ganze Reihe anderer Aldehyde von Koetschau untersucht worden, die fast sämtlich dieselbe Reaktion ergeben. Auf die Natur dieser Peroxyde komme ich nachher noch zurück. Liegen Körper mit ungesättigter Kohlenstoffbindung und Carbonyl vor, so

<sup>1)</sup> Diese Annalen **343**, 329 (1906).

<sup>2)</sup> Harries u. Weil, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 847 (1904).

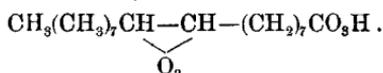
wird erst  $O_3$  an die Doppelbindung angelagert, bei längerer Einwirkung des Ozons wird noch mehr Sauerstoff aufgenommen. So z. B. bildet die *Ölsäure* zuerst ein normales Ozonid  $CH_3(CH_2)_7CH-CH(CH_2)_7COOH$  und dann



ein Perozonid  $C_{18}H_{34}O_6$ . Auch die ungesättigten Ketone verhalten sich analog. *Mesityloxyd* liefert erst ein normales Ozonid, welches nicht explosiv ist, während das Mesityloxydperozonid sich von selbst entzündet.<sup>1)</sup>

Ich habe früher angenommen, daß das Carbonyl das vierte Sauerstoffatom aufnimmt, indem sich das normale Ölsäureozonid als eine gesättigte Carbonylverbindung analog wie die gesättigten Aldehyde verhält. In gewissen Beziehungen besteht auch Übereinstimmung. Das *Heptylperoxyd* gibt nämlich einen Teil seines Sauerstoffs durch Waschen mit Wasser unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und Regenerierung des Aldehyds ab. Auch dem Ölsäureperozonid kann durch die gleiche Behandlung ein Sauerstoffatom entzogen und das normale Ozonid wiedergewonnen werden.

Aus diesem Grunde formulierte ich das *Ölsäureperozonid* folgendermaßen:<sup>2)</sup>



Im weiteren Verlauf der Untersuchung hat sich nun herausgestellt, daß auch die einfachen Ozonide ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Ozon noch weiter oxydiert werden können. Es ist noch nicht klar, ob diese Oxydation immer gleichzeitig schon mit der Anlagerung des  $O_3$  oder sukzessive erfolgt, indem das angelagerte Ozon noch Sauerstoff aufnimmt. Es ist möglich, daß sich hierbei die einzelnen Verbindungen verschieden verhalten und daß es auch in den meisten Fällen auf die Stärke des Ozons selbst ankommt.

<sup>1)</sup> Vgl. die Abhandlung III im Experim. Teil.

<sup>2)</sup> Harries u. Thieme, diese *Annalen*, a. a. O.

Die ungesättigten Säuren und Ketone werden aber auch mit schwachprozentigem Ozon in Perozonide übergeführt.<sup>1)</sup>

Beim Äthylen hat die Anwendung eines 7 prozentigen Ozonstroms unter genauer Einhaltung des Punktes, an dem das Äthylen Ozon nicht mehr direkt aufnimmt, zur Gewinnung des normalen Äthylenozonids<sup>2)</sup> geführt. Beim Propylen, bei dem etwa 12—14 prozentiges Ozon angewandt wurde, konnte bisher nur eine Verbindung  $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}_2$  isoliert werden.<sup>3)</sup> Beim Amylen,<sup>4)</sup> Cyclo-

hexen<sup>5)</sup>, Pinen<sup>6)</sup> und anderen Körpern bildeten sich immer nebeneinander normale Ozonide und Verbindungen, welche mehr Sauerstoff enthielten, als sich für die Anlagerung von  $\text{O}_3$  berechnet.

Leider können diese Verhältnisse dort nicht völlig aufgeklärt werden, wo sie am einfachsten und klarsten liegen. Die Ozonverbindungen des Äthylens und Propylens sind nämlich derartig gefährliche, aus unberechenbaren Gründen plötzlich detonierende Explosivkörper, daß ich die weitere Untersuchung wenigstens vorläufig notgedrungen aufgeben mußte.

Also nicht nur die ungesättigten Carbonylverbindungen sondern auch die ungesättigten Kohlenwasserstoffe können mehr Sauerstoff aufnehmen, als dem Molekül  $\text{O}_3$  und somit auch ihrem Sättigungsgrad entspricht. Dadurch wird die allgemeine Anwendbarkeit

<sup>1)</sup> E. Erdmann, Bedford u. Raspe, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1334 (1909).

<sup>2)</sup> Harries u. Koetschau, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3305 (1909).

<sup>3)</sup> Harries u. Haeffner, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3305 (1909).

<sup>4)</sup> Harries u. Haeffner, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 3098 (1908).

<sup>5)</sup> Harries u. v. Splawa-Neyman, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 3552 (1908).

<sup>6)</sup> Harries u. Neresheimer, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 38 (1908).

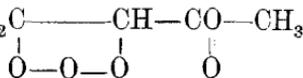
des Ozons zum Nachweis der Anzahl der Doppelbindungen stark beeinträchtigt.<sup>1)</sup> Man könnte nun glauben, daß durch diese Erfahrungen meine alte Annahme, wonach bei den ungesättigten Carbonylverbindungen, wie z. B. der Ölsäure, das vierte Sauerstoffatom an das Carbonyl getreten sei, hinfällig werde.

Ich möchte diese Hypothese aber nicht ohne weiteres aufgeben, und zwar aus folgenden Gründen:

Die Perozonide der ungesättigten Säuren und Ketone lassen sich, wie vorhin erwähnt, durch Wasser in die normalen Ozonide zurückverwandeln, soweit dieselben nicht zu zersetzlich sind, die höher ozonisierten Derivate der ungesättigten Kohlenwasserstoffe aber nicht, sie sind meistens sehr stabil. Ich folgere daraus, daß es zwei Arten von Perozoniden gibt, solche, die durch Oxydation des Carbonyls und solche, die durch Sauerstoffaufnahme an der Ozonidgruppe selbst entstehen. Letztere sind dann als Derivate des hypothetischen  $O_4$  — des „Oxozon“  $O-O$  — zu betrachten, woraus sich vielleicht ihre

$$\begin{array}{c} \text{O} - \text{O} \\ | \quad | \\ \text{O} - \text{O} \end{array}$$

Beständigkeit erklären würde. Man wird daher die beiden Arten von Perozoniden zweckmäßig durch eine verschiedene Nomenklatur kennzeichnen müssen, die „Perozonide“ mit Peroxydeigenschaften unter diesen Namen fortführen, die anderen aber, dies sind besonders die Kohlenwasserstoffderivate, als „Oxozonide“ bezeichnen. So würde die Verbindung



„*Mesityloxydperozonid*“ wie bisher, das bisherige  $\beta$ -Cyclohexenozonid  $C_6H_{10}O_4 = \begin{array}{c} CH_2 - CH_2 - CH \\ | \quad | \\ CH_2 - CH_2 - CH \end{array} \rangle O_4$  jetzt „*Cyclohexenoxozonid*“ heißen.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. die von Diels u. Langheld beim Cholesterin und der Cholsäure gemachten Erfahrungen. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2596 (1908); **41**, 1023 (1908).

<sup>2)</sup> Harries u. von Splawa-Neyman, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3555 (1908).

Für die Bildung dieser Kohlenwasserstoffoxozonide kommen zweierlei Möglichkeiten in Betracht. Erstens, wie schon hervorgehoben wurde, können die zuerst auftretenden normalen Ozonide durch Einwirkung des Ozons weiter oxydiert werden.

Hierfür scheinen die Untersuchungen über das Äthylenozonid zu sprechen, außerdem andere Beobachtungen, welche gezeigt haben, daß die Perozonide noch nicht die letzten Einwirkungsprodukte des Ozons sind, sondern daß eine Reihe von Verbindungen bei sehr langer und energischer Behandlung mit Ozon noch ein fünftes Sauerstoffatom aufnehmen, so z. B. die Ölsäure, die Citronellasäure<sup>1)</sup> u. a. m.

Zweitens könnte aber im Ozon, besonders im starkprozentigen, ein anderes Produkt, das „Oxozon“, enthalten sein, welches sich, ebenso wie das Ozon, an die Doppelbindung anlagert und die Formel  $O_4$  besitzt. Hierauf deuten die Untersuchungen von Ladenburg jun. hin,<sup>2)</sup> der es wahrscheinlich gemacht hat, daß das gewöhnliche Ozon ein Gemisch von zwei Sauerstoffkörpern ist. Eine genauere Formulierung des dem Ozon beigemengten Körpers hat er aber nicht erbringen können. Ich habe früher aus eigenen Versuchen,<sup>3)</sup> die sich mit der fraktionierten Destillation des flüssigen Ozons beschäftigten, entnommen, daß die Beobachtungen von Ladenburg im wesentlichen richtig sein dürften.

Wir haben also gesehen, daß der in der ersten Abhandlung in I. aufgestellte Satz einer Erweiterung bedarf. Man könnte ihn besser jetzt so fassen:

*„Die organischen Körper mit Äthylenbindung lagern auf jede Kohlenstoffdoppelbindung ein Molekül Ozon an, indessen enthalten diese Ozonverbindungen, die Ozonide, leicht mehr Sauerstoff als dem Sättigungsgrad entspricht.“*

<sup>1)</sup> Harries u. Himmelmann, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2196 (1908).

<sup>2)</sup> E. Ladenburg u. Lehmann, Ber. d. d. phys. Ges. **4**, 125 (1906); Ann. d. Phys. [4] **21**, 305 (1906).

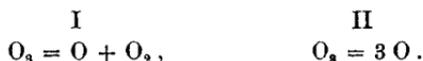
<sup>3)</sup> Kurze Mitteilung, Chem.-Zeitung **48**, 609 (1907).

Ebenso wie die Äthylenbindungen verhalten sich auch die „Acetylenbindungen“<sup>1)</sup> gegen Ozon. Es bilden sich ebenfalls Ozonide, die aber wegen ihrer zersetzlichen Natur bisher nicht analysiert werden konnten. Nach der Gewichtszunahme zu schließen, addiert sich auf eine dreifache Bindung ein Molekül Ozon. Die Reaktion findet mit hochprozentigem Ozon sehr schnell, mit niedrigprozentigem (weniger als 3 Proz.) sehr langsam statt.

Wir kehren jetzt zur Behandlung der Frage zurück, in welcher Weise die zweite Reaktion des Ozons verläuft, bei der nicht Anlagerung von O<sub>3</sub>, sondern Zerfall des Moleküls O<sub>3</sub> erfolgt.

Ich habe seinerzeit diese Reaktion aus der Bildung des *Heptylaldehydperoxyds* abgeleitet, weil hierbei tatsächlich unter Bedingungen, unter welchen sich sonst O<sub>3</sub> anlagert, nur ein Atom Sauerstoff an das Carbonyl herantritt, wie sich analytisch nachweisen läßt. Ich habe dann weiter gefolgert, daß diese Zerfallsreaktion des Ozons immer dort einsetzt, wo keine Anlagerung des Ozonmoleküls wegen des Fehlens der Äthylenbindung statthaben kann.

Es wurde hierbei unentschieden gelassen, ob sich dieser Zerfall in der Weise abspielt, daß ein Mol O<sub>3</sub> entweder ein Atom wirksamen Sauerstoff und ein Mol inaktiven Sauerstoff I oder drei Atome wirksamen Sauerstoff II bildet, im Sinne der beiden Gleichungen:



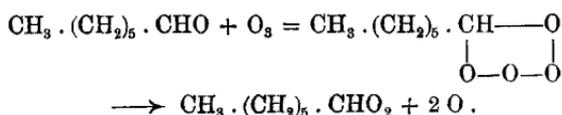
Wahrscheinlicher ist aber der Zerfall nach I, worauf ja auch die physikalisch-chemischen Untersuchungen St. Jahns<sup>2)</sup> hinweisen.

Nun könnte man aber einwenden, die Beobachtung, daß die gesättigten Aldehyde nur mit einem Atom Sauerstoff reagieren, möge an sich richtig sein, indessen wäre

<sup>1)</sup> Harries, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4905 (1907); **41**, 1227 (1908).

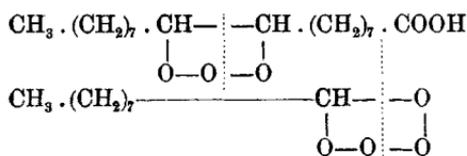
<sup>2)</sup> Zeitschrift f. anorg. Chemie **48**, 260 (1906).

es doch möglich, daß auch an das Carbonyl zuerst das Molekül des Ozons herantrete und nur sofort unter Abgabe von molekularem Sauerstoff zerfalle:



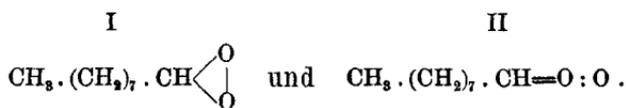
Dieser Einwand erscheint jedoch durch folgende experimentelle Beobachtungen widerlegt. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß zwei Nonylaldehydperoxyde existieren. Das eine entsteht durch direkte Ozonisierung von Nonylaldehyd und ist ein sehr labiler unterhalb 10° schmelzender Körper (vgl. experimentellen Teil). Das andere bildet sich bei der Spaltung des Ölsäureozonids, krystallisiert schön, schmilzt bei 73° und ist relativ beständig.<sup>1)</sup>

Nach meiner Ansicht müßte nun, wenn sich an den Aldehyd das Molekül des Ozons anlagerte, dasselbe Peroxyd wie aus dem Ölsäureozonid entstehen, da die Bedingungen sehr ähnlich sind:



Da dies nicht der Fall ist, so muß das Ozon auf die Aldehyde in anderer Weise als auf die ungesättigten Verbindungen einwirken, und diese Einwirkung erklärt man am besten nach dem in I gegebenen Reaktionsschema.

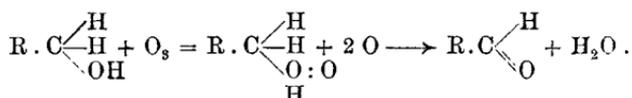
Die Theorie sieht übrigens eine Strukturisomerie der Peroxyde voraus im Sinne der beiden Formeln:



<sup>1)</sup> Harries u. Franck, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 454 (1909).

Von diesen wird das stabilere Produkt dasjenige sein, welches nach der Formel I konstituiert ist. Somit kann man dem Peroxyd vom Schmelzp. 73° die Formel I, dem niedrighschmelzenden, durch direkte Einwirkung des Ozons auf Nonylaldehyd gewonnenen die Formel II zuweisen.

In meiner ersten Abhandlung hatte ich die Frage berührt, wie der Reaktionsvorgang bei der Bildung der Aldehyde durch Oxydation der Alkohole mit Ozon verläuft. Ich hatte angenommen, daß wegen des Auftretens von Wasserstoffperoxyd bei dieser Reaktion ebenfalls als primäre Produkte Peroxyde entstehen müßten, die sich dann unter Abspaltung von Wasser zersetzen:



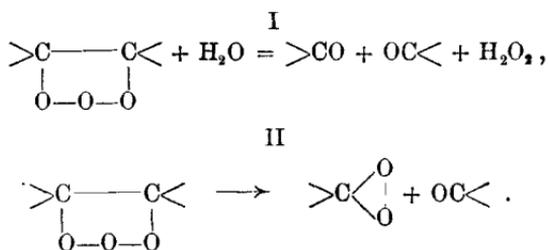
Die hierbei aus dem Alkohol sich bildenden Peroxyde sollten aber identisch oder doch tautomer sein mit dem von v. Baeyer<sup>1)</sup> und Villiger beschriebenen Alkylhydroperoxyden und deshalb isoliert werden können.

Ich habe infolgedessen die Oxydation des Äthylalkohols durch Ozon sehr eingehend untersucht, um festzustellen, ob hierbei das Äthylhydroperoxyd  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{OH}$  von Baeyer und Villiger zu beobachten ist. Man kann nun aus den Oxydationsprodukten tatsächlich einen peroxyartigen Körper abscheiden, der sehr explosiv ist, sein Siedepunkt liegt aber nicht unbeträchtlich höher als der des Äthylhydroperoxyds, außerdem liefert er bei der Titration weniger als die Hälfte des aktiven Sauerstoffs. Ich verweise hierbei auf den experimentellen Teil der Arbeit. Es bildet sich also wirklich ein Peroxyd bei der Oxydation des Alkohols, ob dasselbe aber in einfachen Beziehungen zum Ausgangskörper steht und das primäre Zwischenprodukt ist, konnte nicht aufgeklärt werden.

<sup>1)</sup> v. Baeyer u. Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3387 (1900); **34**, 739 (1901).

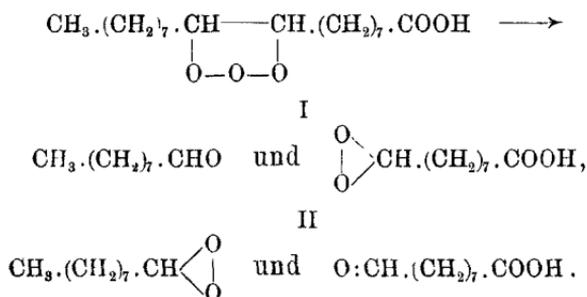
Verhalten der Ozonderivate der Kohlenstoffverbindungen  
bei der Spaltung.

Früher habe ich angenommen, daß bei der Spaltung der Ozonderivate Wasser notwendig ist, und diesen Vorgang in folgenden beiden Gleichungen wiederzugeben versucht.



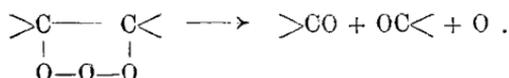
Auch für die zweite Gleichung nahm ich an, daß Wasser als Katalysator notwendig sei, wenn es auch in der Reaktion selbst nicht zur Wirkung kommt.

Später hat sich dann herausgestellt, daß diese Zersetzung auch in wasserfreien Lösungsmitteln, wie Eisessig, Alkohol, beim Erwärmen vor sich geht. Es ist also wahrscheinlich, daß das Wasser bei dieser Zersetzung nicht die ihm früher zugewiesene Rolle spielt. Bei der Spaltung in wasserfreien Lösungsmitteln bilden sich leicht Peroxyde, und zwar können alle von der Theorie vorausgesehenen Möglichkeiten auftreten. Z. B. zerfällt das Ölsäureozonid<sup>1)</sup> in Eisessig in folgender Weise:



<sup>1)</sup> Harries, Franck, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 446 (1909).

Da diese Peroxyde sich leicht in die isomeren Säuren umlagern, andererseits mit Wasser Aldehyde und Wasserstoffsperoxyd liefern, so ist damit sowohl das Auftreten der Säuren wie die Bildung des Wasserstoffsperoxyds bei der Spaltung der Ozonkörper erklärt. Bei der Zersetzung der Ozonkörper mit Eisessig erhält man fast durchweg bessere Ausbeuten an den Aldehyden als beim Kochen mit Wasser. Es ist möglich, daß hierbei ein Teil des Sauerstoffes aus dem angelagerten Ozon gasförmig entweicht.

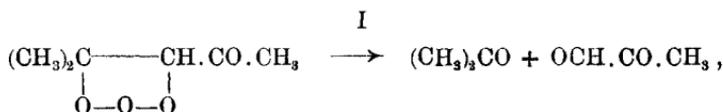


Tatsächlich findet beim Erwärmen der Eisessig-ozonidlösung stets eine lebhafte Gasentwicklung statt. In dem entweichenden Gasmisch läßt sich häufig Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd nachweisen, ein Zeichen dafür, daß die Reaktion teilweise eine kompliziertere ist. Dieselben Gase entstehen aber auch bisweilen bei der Zersetzung der Ozonide mit Wasser. Mit Natronlauge bilden sich Säuren, soweit nicht die zunächst auftretenden Aldehyde dadurch verharzt oder kondensiert wurden. Die Ergebnisse der Spaltung der Ozonkörper mit Wasser, Eisessig oder Natronlauge kann man mit Erfolg zur Bestimmung der Lage der Doppelbindungen in den ungesättigten Verbindungen benutzen. Indessen sind einige Fälle bekannt geworden, in denen sich die Ozonkörper nicht so einfach zersetzen, wie man erwarten sollte.

Im allgemeinen kann man zwar annehmen, daß die bei der Spaltung auftretenden Aldehyde oder Ketone primäre Zersetzungsprodukte sind und daß das Carbonyl eines Aldehyds oder Ketons der Spaltungsstelle bei der ungesättigten Ausgangsverbindung entspricht. Man muß aber auch hierbei nicht außer acht lassen, daß es sehr labile Aldehyde bzw. Aldehydosäuren gibt, die als primäre Spaltungsprodukte entstehen können, sich aber leicht

weiter zersetzen, wobei wieder Aldehyde auftreten. Diese Eigenschaft besitzen Körper vom Typus des Halbaldehyds der Malonsäure  $\text{CHO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , der von Wohl<sup>1)</sup> entdeckt wurde. Er zerfällt beim Erwärmen über  $50^\circ$  in Kohlendioxyd und Acetaldehyd. Es sei hier an die Untersuchung von E. Erdmann, Bedford und Raspe<sup>2)</sup> über die Konstitution der Linolensäuren erinnert. Es ist ihnen in ausgezeichneter Weise gelungen, die Schwierigkeiten, welche die experimentelle Behandlung eines derartigen Falles darbietet, in einwandfreier Weise zu lösen. Übrigens hatte schon K. Enclaar<sup>3)</sup> ähnliche Beobachtungen bei der Untersuchung der Kohlenwasserstoffe, Myrcen und Ocimen gemacht. Kürzlich hat auch Majima<sup>4)</sup> beim Urushiol-Dimethyläther, einem Bestandteil des Japanlacks, nachgewiesen, daß man verschiedene Ausbeuten an Acetaldehyd erhält, je nachdem man die Ozonide in der Kälte oder in der Wärme zersetzt. Aus dem Umstande, daß beim Erhitzen mehr Acetaldehyd als in der Kälte auftritt, hat er auf das Vorhandensein des Halbaldehyds der Malonsäure geschlossen.

Man hat aber auch noch andere Anomalien beobachtet. So z. B. zersetzt sich das Mesityloxydozonid sowie sein Peroxyd nicht bloß zu Aceton und Methylglyoxal (I), sondern es entstehen auch beträchtliche Mengen Ameisensäure und Essigsäure (II), woraus sich die geringe Ausbeute an Methylglyoxal erklärt. Man darf wohl annehmen, daß die Säuren von einer Veränderung des zunächst gebildeten Methylglyoxalperoxydes herrühren.



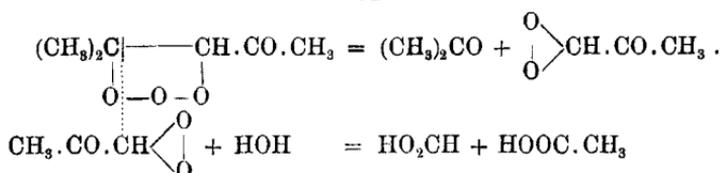
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2760 (1900).

<sup>2)</sup> a. a. O.

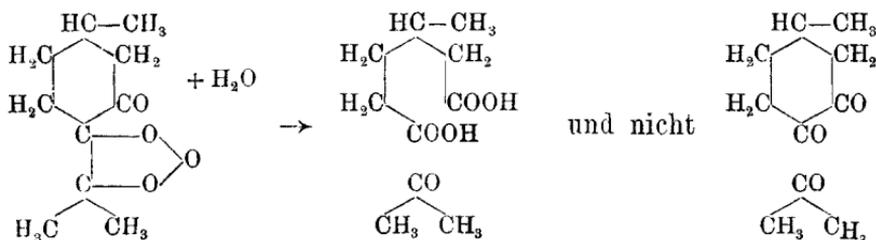
<sup>3)</sup> Rec. trav. chim. Pays Bas **27**, 422 (1908).

<sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3664 (1909).

## II



Ein ähnlicher Prozeß findet bei der Zersetzung des Pulegonozonids statt, man erhält bei der Zersetzung mit Wasser fast quantitativ die  $\beta$ -Methyladipinsäure und nicht wie man erwarten sollte das 1-Methylcyclohexandion(3,4)<sup>1)</sup>.



Interessant ist auch das Verhalten des Camphens, welches nach einem Patent<sup>2)</sup> mit Ozon Camphenilon ergeben soll. Semmler<sup>3)</sup> hat später festgestellt, daß neben Camphenilon eine Säure entsteht, die leicht in ein Lacton übergeht. Herr Baron John Palmén<sup>4)</sup> hat nun gefunden, daß, wenn man das Camphenozonid mit Eisessig zersetzt, sich relativ wenig Camphenilon, sondern vorwiegend das Lacton bildet. Dieses Lacton ist identisch mit einer Verbindung, die Komppa<sup>5)</sup> synthetisch hergestellt hat. Man kann die Reaktion so erklären, daß sich das Camphenozonid nach der Peroxydspaltung zersetzt und das primär gebildete Peroxyd sich unter Ringsprengung sofort in das Lacton umlagert. Der Vorgang wird in folgender Formel wiedergegeben:

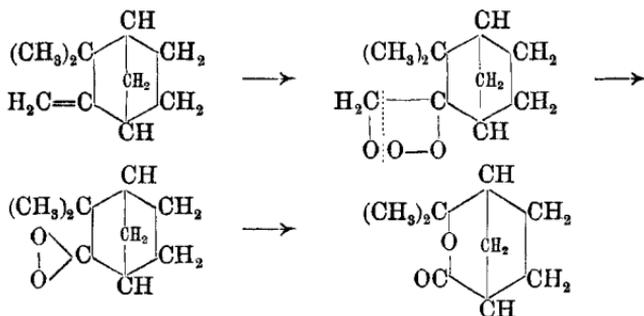
<sup>1)</sup> Neresheimer, Inaug.-Diss., Kiel 1907.

<sup>2)</sup> D. R. P. Kl 12 C 12 692 (1904), ferner 64180 Frdl. III 882.

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 246 (1909).

<sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1432 (1910).

<sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 898 (1909).

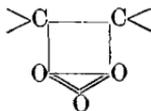


Damit ist aber auch die Formel des Camphens endgültig sichergestellt. Man sieht, daß die Reaktionsanomalien immerhin nicht so weitgehend sind, als daß man nicht auch hier die Ozonmethode zur Konstitutionsbestimmung heranziehen könnte.

Zu erwähnen wäre noch, daß Ozon auf tertiäre Alkohole bisweilen wasserabspaltend wirken kann. So erhielt Neresheimer<sup>1)</sup> aus dem gewöhnlichen Terpeneol nicht die erwartete Verbindung  $C_{10}H_{18}O_4$ , sondern  $C_{10}H_{16}O_6$ . Dies Resultat kann so erklärt werden, daß sich an die bei der Wasserabspaltung entstandene Doppelbindung noch ein Mol  $O_3$  angelagert hat. Indessen könnte man auch noch eine andere Interpretation vornehmen, da sich später herausgestellt hat, daß manche Alkohole, wie z. B. Citronellol,<sup>2)</sup> bei der Ozonisation mehr Sauerstoff aufnehmen, als sich für die einfache Absättigung der Doppelbindung berechnet. Hierüber müssen noch nähere Untersuchungen abgewartet werden.

#### Konstitution der Ozonide.

In meiner ersten Abhandlung habe ich unter der Annahme der Vierwertigkeit des Sauerstoffs die folgende allgemeine Formel für die Ozonide aufgestellt:

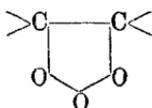


<sup>1)</sup> Inaug.-Diss. Kiel 1907.

<sup>2)</sup> Harries u. Himmelmann, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2198 (1908).

Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, habe ich sehr umfangreiche optische Untersuchungen bei den Ozoniden unternommen, die sehr schwierig sind, weil sich diese Verbindungen so schwer ganz rein erhalten lassen.

Das Ergebnis derselben spricht aber viel mehr für die einfachere Formel, in der die drei Sauerstoffatome ätherartig verkettet sind.



Hier sind besonders die optischen Untersuchungen über das Äthylenzonid und das Ölsäurezonid zu erwähnen. Die sehr eingehenden Arbeiten von Häffner, die das Propylenoxozonid, das Amylen- und Hexylenozonid behandeln, und dabei z. T. abweichende Resultate erhielten, möchte ich nicht als entscheidend ansehen, weil mir scheint, daß Häffner in vielen Fällen noch Gemische von normalen Ozoniden und Oxozoniden in den Händen gehabt hat. Nichtsdestoweniger möchte ich die Bedeutung der Häffnerschen Untersuchungen nicht unterschätzt wissen, da sie außerordentlich mühselig waren und erst den Weg wiesen, wie man experimentell die flüchtigen Kohlenwasserstoffe der Fettreihe zu behandeln hat.

Nun ist aber noch eine andere Frage in meinem Laboratorium oft aufgeworfen worden, nämlich die, ob die Ozonide noch wirkliche Anlagerungsprodukte des  $O_3$  an die Doppelbindung sind, oder ob nicht gleichzeitig mit der Anlagerung bereits eine Trennung dergestalt erfolgt, daß die Spaltstücke durch das Ozonmolekül verkettet werden, z. B.



Diese Vermutung wurde deshalb häufig ausgesprochen, weil sich die Ozonide nicht zu den Ausgangskörpern reduzieren lassen. So z. B. sind alle Versuche, aus dem

Kautschukozonid  $C_{10}H_{16}O_6$ , den Kohlenwasserstoff durch Reduktion zu regenerieren, fehlgeschlagen.

Ich möchte diese Möglichkeit aber ausschließen, weil es doch in einer Reihe von Fällen gelungen ist, aus Ozoniden durch einfaches Erhitzen die Ausgangskörper z. T. wiederzuerhalten.

Wenn man z. B. Mesityloxydozonid ohne Lösungsmittel erhitzt, so findet sich unter den hierbei auftretenden Zersetzungsprodukten in nicht unbedeutender Menge Mesityloxyd vor. Besonders charakteristisch verhalten sich auch einige ungesättigte Dicarbonsäuren der Fettreihe wie die Fumarsäure. Dieselbe nimmt zwar Ozon auf, gibt dasselbe aber wieder alsbald beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ab, so daß es nicht gelingt, das Ozonid dieser Säure zu fassen. Daraus geht nach meiner Meinung hervor, daß die Kohlenstoffbindung in den Ozoniden noch erhalten ist.

*Spezielles Verhalten der verschiedenartigen  
Doppelbindungen gegen Ozon.*

Dieses Thema erscheint mir im Hinblick auf eine eventuelle Konstitutionsbestimmung mit Hilfe des Ozons wichtig. Es wäre sehr einfach, wenn man schon aus dem direkten Verhalten der ungesättigten Verbindungen gegen Ozon, ohne erst die weitgehende Untersuchung der Spaltprodukte durch Wasser oder Eisessig abzuwarten, Rückschlüsse auf die Lage der Doppelbindung ziehen könnte. In dieser Richtung sind auch in der Tat mancherlei Beobachtungen gemacht worden, die aber noch weiter ausgearbeitet werden müssen.

Zunächst läßt sich feststellen, daß die aliphatische und im Kern enthaltene hydroaromatische Äthylenbindung bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen ziemlich scharf unterschieden ist. Bisher ist kein Fall bekannt geworden, daß ein aliphatisches Ozonid beim Ozonisieren aus Lösungsmitteln wie Chlormethyl, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ausfiele. Die hydroaromatischen Kohlen-

wasserstoffe, auch solche mit anderen Ringsystemen, als dem Sechsring, scheiden sich fast ausnahmslos als dicke Öle oder als gelatinöse Masse häufig sogar quantitativ aus. Hinsichtlich der Spaltbarkeit gegen Wasser bestehen nicht solche große Unterschiede, wie ich das früher angenommen habe.<sup>1)</sup> Die Ozonide der höheren aliphatischen einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind sehr stabil, ebenso wie die hydroaromatischen Ozonkörper. Dagegen sind die Ozonide der zweifach ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe leicht, die der hydroaromatischen schwer spaltbar.

Es liegt hier eine Anzahl von Versuchen vor, die sich damit beschäftigen, aus der Schnelligkeit der Spaltung durch kochendes Wasser Rückschlüsse auf die Konstitution zu ziehen. v. Splawa-Neyman<sup>2)</sup> und Kaessmann<sup>3)</sup> haben in dieser Beziehung verschiedene Ringssysteme einer Prüfung unterzogen. Dabei hat sich das bemerkenswerte Resultat ergeben, daß der 6- und 7-Ring ähnliche Stabilitätsverhältnisse aufweisen, der 5-Ring aber sich verschieden verhält, indem letzterer leichter als ersterer durch Wasser zersetzt wird.

Ich gebe hier die Resultate dieser Messungen in nebenstehenden Kurven wieder.

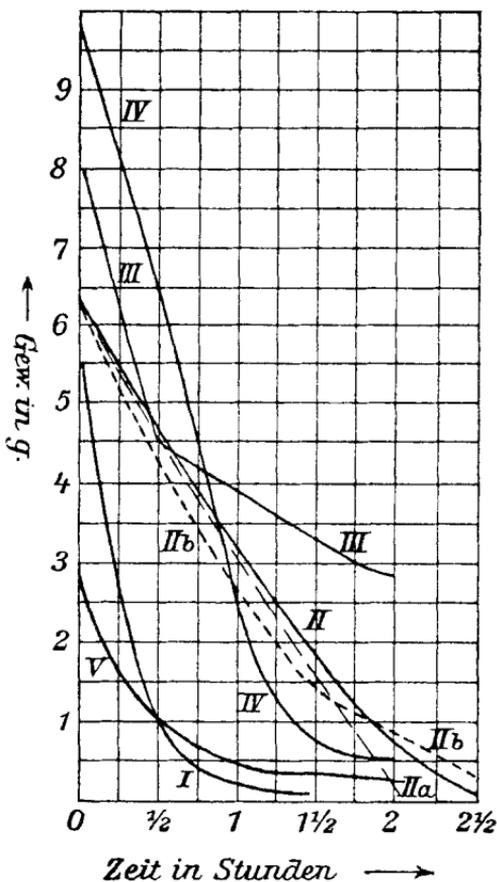
Bemerkenswert ist der Unterschied im Verhalten von Verbindungen, welche die sogenannten „konjugierten“ Doppelbindungen anderen zweifach ungesättigten Körpern gegenüber besitzen. Die konjugierte Doppelbindung addiert schnell nur ein Mol Ozon, indessen ist es meistens schwer, dieses Monozonid rein zu isolieren, das zweite Mol Ozon wird sehr langsam gebunden. Man braucht auch bei Anwendung von stärkstem Ozon mehr als die fünffache Zeit zur völligen Ozonisierung wie bei anderen

---

<sup>1)</sup> Harries u. Neresheimer, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2846 (1906).

<sup>2)</sup> Harries u. v. Splawa-Neyman, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3552 (1908).

<sup>3)</sup> Unveröffentlichte Mitteilung.



I	5,55 g	Cyclopentenoazonid	mit derselben Wassermenge	95 cm <sup>3</sup>
II	6,2 g	$\alpha$ -Cyclohexenoazonid	„ „ „	95 cm <sup>3</sup>
IIa	6,2 g	$\alpha$ -	„ „ jedesmal neuem Wasser	
IIb	6,2 g	$\beta$ -	„ „ derselben Wassermenge	95 cm <sup>3</sup>
III	8 g	Pinenazonid (fest)	„ „ „	92 cm <sup>3</sup>
IV	9,8 g	Cyclooctadienoazonid	„ „ „	100 cm <sup>3</sup>
V	2,7 g	Cycloheptenoazonid	„ „ „	37,5 cm <sup>3</sup>

(Die Kurve ist in Anbetracht der geringen Menge Substanz, welche angewendet werden konnte, nicht direkt mit den anderen zu vergleichen; sie ähnelt indessen im Abfall und Verlauf am meisten derjenigen der Cyclohexenoazonide.)

(Der Abfall und Verlauf der Kurven des Cyclopentenoazonids verhält sich gleich derjenigen des Cyclooctadienoazonids.)

zweifach ungesättigten Körpern. Da diese letzteren fast ausnahmslos sehr leicht zwei Mol Ozon addieren, so hat man hier nach meiner Meinung ein ziemlich sicheres Zeichen dafür, ob eine konjugierte Doppelbindung vorliegt oder nicht.

Ich erinnere hier an meine Untersuchungen über das 1,5-Cyclooctadien,<sup>1)</sup> das 1,3-Dihydrotoluol,<sup>2)</sup> das 1,3-Cyclohexadien.<sup>3)</sup> Auch das Phoron addiert nach neueren Untersuchungen von Türk sehr langsam das zweite Molekül Ozon. Bei der Ozonisierung zweifach ungesättigter Verbindungen muß man bei der Wahl der Lösungsmittel vorsichtig sein, z. B. zeigte sich beim Citral,<sup>4)</sup> daß in Hexan ein Monozonid, dagegen in Tetrachlorkohlenstoff oder Eisessig ein Diozonid ausfällt. Die Monozonide zeigen andere Löslichkeitsverhältnisse als die Diozonide, sind aber selten ganz einheitlich zu gewinnen.

Die Ozonderivate der sauerstoffhaltigen Fettkörper spalten sich fast sämtlich mit Wasser oder Eisessig sehr leicht, z. T. schon durch Eiswasser.

In der aromatischen Reihe ist ebenfalls ein Unterschied zu konstatieren zwischen den Doppelbindungen, die dem aromatischen Kern benachbart, also den Benzalkörpern, und solchen, welche weiter davon entfernt sind, wie die Formeln  $C_6H_5CH=CHR$  und  $C_6H_5-CH_2.CH=CHR$  wiedergeben.

Die Ozonide der Benzalverbindungen und ihrer sauerstoffhaltigen Derivate sind leicht zersetzlich.<sup>5)</sup> Man hat sie bisher nicht in reinem Zustand isolieren können,

---

<sup>1)</sup> Harries, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 671 (1908).

<sup>2)</sup> Harries, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1698 (1908).

<sup>3)</sup> Harries u. v. Splawa-Neyman, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 693 (1909).

<sup>4)</sup> Harries u. Himmelmann, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2823 (1907).

<sup>5)</sup> Unveröffentlichte Mitteilung nach Versuchen von Baron Riedl von Riedenstein.

da sie schon während des Ozonisierens Benzaldehyd und Benzoessäure abgeben. Die Ozonide anderer Kohlenwasserstoffe<sup>1)</sup> sind dagegen isolierbar. Zu erwähnen ist, daß man bei den Körpern der aromatischen Reihe mit ungesättigter Seitenkette bei Anwendung von starkem Ozon (14—18 Proz.) sehr leicht auch eine teilweise Absättigung der Bindungen im Benzolkern erzielt. Hierauf wies zuerst Majima<sup>2)</sup> hin, er zeigte, daß Methyleugenol mit starkem Ozon drei Moleküle Ozon, mit schwachem (3—6 Proz.) aber nur ein Molekül Ozon bindet. Diese Beobachtung ist später durch von Riedl in anderen Fällen bestätigt worden. Ja es scheint bei manchen Phenoläthern mit ungesättigter Seitenkette, wie dem Eugenol, überhaupt unmöglich, selbst bei Anwendung von sehr schwachem Ozon, die Kernaddition ganz zu verhindern.

Über das Verhalten der Ozonkörper, wie der normalen Ozonide, Perozonide und Oxozonide ist zu bemerken, daß sie sich bei der Zersetzung mit Wasser oder Eisessig nicht wesentlich verschieden zeigen. Mir scheint, daß die Perozonide und Oxozonide hierbei ihren Mehrgehalt an Sauerstoff größtenteils gasförmig abgeben, ohne ihn auf die Aldehyde zu übertragen, denn die Ausbeuten daran sind dieselben, auch wird nicht wesentlich mehr Wasserstoffsuperoxyd ermittelt.<sup>3)</sup>

#### *Verhalten der Lösungsmittel bei der Ozonisation.*

Als wasserfreies Lösungsmittel zur Darstellung der Ozonderivate von organischen Körpern sind bisher Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Äthylchlorid, Chlormethyl, Eisessig, Hexan, Aceton, früher auch Benzol verwendet worden. Ich möchte hier eine kurze Kritik derselben einflechten. *Tetrachlorkohlenstoff* und besonders *Chloroform*

---

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Harries u. de Osa, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 842 (1904).

<sup>2)</sup> Majima, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3666 (1909).

<sup>3)</sup> Harries u. Türk, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3736 (1906)

haben den Nachteil, daß sie nicht unerheblich von Ozon selbst angegriffen werden, weshalb letzteres kaum noch gebraucht wird. Wenn man bei der Spaltung der Ozonide das Auftreten von empfindlichen Aldehyden erwartet, muß man Lösungsmittel anwenden, aus denen keine Chlorwasserstoffsäure entstehen kann.

*Äthylchlorid* und besonders *Methylchlorid* werden sehr wenig von Ozon verändert und sind aus diesem Grunde, sowie auch deshalb, weil sie schnell vollständig durch Verdunsten zu entfernen sind, sehr zu empfehlen. Leider verhindert ihr hoher Preis eine häufigere Anwendung. *Eisessig* wird kaum angegriffen, indessen sind die meisten Ozonide darin löslich und scheiden sich nicht ab. Ihre Isolierung durch Abdampfen des Eisessigs im Vakuum hat wegen seines verhältnismäßig hohen Siedepunktes gewisse Schwierigkeiten. Manche Ozonide fangen sich in dieser Temperatur schon an zu zersetzen, oder sie verflüchtigen sich mit dem Eisessig. Der Eisessig als Lösungsmittel hat aber trotzdem eine sehr weite Anwendungsfähigkeit. *Aceton* wird wenig verändert, *Methyläthylketon* dagegen stark, ersteres ist aber noch nicht häufig benutzt worden.

*Hexan*, welches früher sehr viel verwendet wurde, kommt neuerdings immer mehr ab, nachdem sich herausgestellt hat, daß das käufliche Hexan von Kahlbaum sehr stark Brom entfärbt. Aber auch Hexan, welches diese Eigenschaften nicht besitzt, ist recht unbeständig gegen stärkeres Ozon. Ich habe über das Verhalten des Hexans für sich gegen Ozon eine eingehende Untersuchung ausgeführt und dabei gefunden, daß es ziemlich leicht davon verändert wird. Unter den Einwirkungsprodukten fanden sich Aldehyde, wie Valeraldehyd, Monocarbonsäuren, peroxyartige Körper und Adipinsäure. Daraus geht hervor, daß in ihm wahrscheinlich Cyclohexan enthalten ist. *Benzol*, welches von Semmler besonders protegirt wird, ist bei hinreichend starkem Ozon gar nicht zu empfehlen, da es dann leicht selbst

in Ozobenzol übergeführt wird. Letzteres ist aber wegen seines explosiven Charakters höchst gefährlich.

In bezug auf die experimentelle Handhabung der Ozonisation verweise ich auf das in meiner ersten Abhandlung über dieses Kapitel Gesagte. Es hat sich nichts Wesentliches in dieser Beziehung geändert.

*Über Ozonisation und die Konzentration des Ozons.*

In meiner ersten Abhandlung habe ich die Apparate, welche zur Bereitung des Ozons dienen, als da sind Wechselstrommotor, Transformator, Vorschaltwiderstand und Ozonisor ausführlich genug beschrieben. Dieselben sind jetzt seit  $5\frac{1}{2}$  Jahren ununterbrochen in Tätigkeit gewesen und haben sich durchaus bewährt. Als ich zahlreichere Schüler beschäftigen mußte und die zu lösenden Aufgaben wuchsen, genügten die Leistungen der früher beschriebenen Apparate nicht mehr, und ich schaltete noch in den Stromkreis einen zweiten Transformator und Ozonisor. Um diesen mit der nötigen Elektrizitätsmenge zu speisen, mußte der alte Wechselstrommotor von  $\frac{3}{4}$  PS. gegen einen größeren von 2 PS. ausgetauscht werden. Im Prinzip blieb aber alles unverändert. Später wurde der eine der beiden Ozonisatoren mit zehn parallel geschalteten Berthelotröhren gegen einen solchen mit zehn hintereinander geschalteten ebensolchen Röhren ausgetauscht, als festgestellt worden war, daß diese letztere Anordnung unter Umständen nicht unerheblich mehr Ozon liefert.

Dieser Ozonisor ist in der Weise konstruiert, daß zehn Berthelotröhren aneinander geschmolzen werden. Zwischen fünfter und sechster Röhre werden sie in entgegengesetzter Richtung gebogen, um den Apparat nicht zu lang zu gestalten. Um die Stabilität zu erhöhen, werden die zehn Röhren von innen und außen durch eine dreiteilige verschraubbare Holzklammer befestigt und dann in ein großes mit Wasser gefülltes Elementenglas gehängt.

In der Projektion von oben gesehen sieht der Apparat aus, wie Figur 1 wiedergibt.

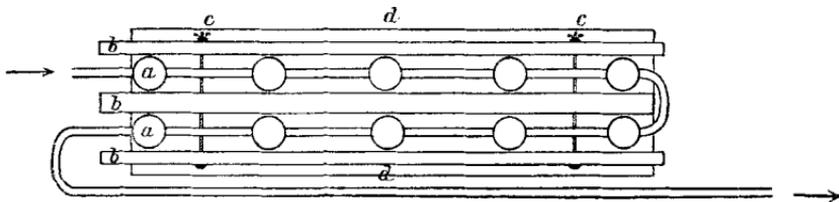


Fig. 1.

*a* sind die Berthelotröhren, *b* die Holzklammern, *c* die Schrauben, welche diese zusammenhalten, *d* das Elementenglas. Die Holzklammern liegen oben auf dem Rand des Elementenglases und dienen gleichzeitig dazu, die Röhren in der richtigen Stellung zu erhalten. Die Berthelotröhren sind in folgender Weise miteinander verschmolzen.

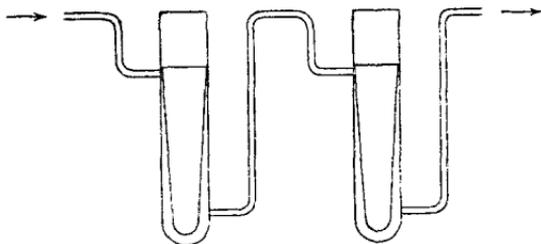


Fig. 2.

Der Betrieb dieser Einrichtung erfolgt genau in derselben Weise, wie bei dem früher beschriebenen mit zehn parallel geschalteten Röhren versehenen Apparat. Wie wir nachher sehen werden, liefert derselbe jetzt durchschnittlich 17,5 prozentiges Ozon, der andere 14,5 prozentiges. Im praktischen Gebrauch ist der ältere vorzuziehen, weil die einzelnen Röhren, wenn sie durch den Strom zerschlagen werden, leichter auswechselbar sind. Im Kieler Institut sind indessen beide Apparate nebeneinander ständig im Gebrauch und man benutzt sie je nach Bedarf für schwächeres oder stärkeres Ozon.

Sehr merkwürdig ist, daß die Konzentration des Ozons gewachsen ist. Dieselben hier geschilderten Apparate ergaben vor 4 Jahren im Sommer 1906 ungefähr 10—12 Proz. Ozon,<sup>1)</sup> wobei nur geringe Unterschiede in bezug auf die Schaltung zu konstatieren waren. Dieselben Resultate wurden im nächsten Jahre von verschiedenen meiner Assistenten wieder erhalten. Dann wurde vor 2 Jahren die überraschende Tatsache festgestellt, daß dieselben Apparate unter sonst ganz gleichen Bedingungen nicht unerheblich bessere Ausbeute an Ozon lieferten. Ein mir befreundeter Physiker erklärte diesen Befund damit, daß die Berthelotröhren infolge des langen Gebrauchs bei hochgespanntem Wechselstrom wahrscheinlich eine andere Struktur des Glases angenommen hätten. Wir erhalten jetzt unter denselben Bedingungen wie früher statt 10 Proz., nebeneinander geschaltet, mindestens 14 Proz., statt 12,8 Proz., hintereinander geschaltet, mindestens 17 Proz. Ozon. Das sind nicht unerhebliche Mehrausbeuten. Im folgenden gebe ich zwei Tabellen über die Resultate wieder, welche bei der Analyse der aus beiden Apparaten entströmenden Gasgemische zu Anfang des Jahres 1909 ermittelt wurden. Zur Verwendung kam gewöhnlicher Bombensauerstoff, der vor dem Passieren des Ozonisators mit konz. Schwefelsäure und Phosphorperoxyd getrocknet war. Das Volum des Gases wurde in einem Spezialapparat, wie er in den städtischen Gas- und Wasserwerken in Kiel Verwendung findet, gemessen. Später wurde ein feiner Gasmesser der „Rotawerke“ Aachen,<sup>2)</sup> den ich für meine Zwecke als sehr geeignet befunden habe, benutzt. Dieser Gasmesser, der sich jederzeit leicht einschalten läßt, kann auch beim präparativen Arbeiten erfolgreich in Tätigkeit treten, wenn es sich z. B. darum handelt, eine ganz

---

<sup>1)</sup> Vgl. dazu die Mitteilung Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3667 (1906).

<sup>2)</sup> Der Apparat, ein Muster der Feinmechanik, kostet für die Größe von 20 Liter in der Stunde Mk. 95,—, des weiteren sei auf die Prospekte der Firma hingewiesen.

bestimmte Ozonkonzentration einzuhalten und deshalb eine Kontrolle der Geschwindigkeit des den Ozonisator passierenden Sauerstoffatoms auszuüben.

### I. Ozonisationsröhren, parallel geschaltet.

Angewendet je 1 Liter technischen Sauerstoff.

Nr.	t in Min.	Geschwindigkeit = l/St.	Primärspannung	Sekundärspannung	Temp. des Kühlwassers in Apparat	ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat verbraucht	Gewichtsproz. $O_3$	Mittelwert
			Volt	Volt	Grad	ccm	Proz.	Proz.
1	1	60	100	9000	16	84	15,5	} 14,0
2	1	60	100	9000	16	74	13,6	
3	1	60	100	9000	16	70	12,9	
4	4	15	100	9000	16	79	14,6	} 14,6
5	4	15	100	9000	16	79	14,6	
6	8	7,5	100	9000	18	71	13,1	} 13,6
7	8	7,5	100	9000	18	77	14,2	
8	15	4	100	9000	18	68	12,5	} 12,3
9	15	4	100	9000	18	66	12,2	

Man sieht aus den beiden Tabellen, daß bei nebeneinander geschalteten Röhren die Ausbeute an Ozon mit der Geschwindigkeit des durchgeleiteten Sauerstoffs immer besser wird, während bei dem anderen Apparat die höchste Ausbeute bei geringer Geschwindigkeit erzielt wird.

Es wäre mir sehr interessant zu erfahren, ob von anderer Seite ähnliche Erfahrungen, wie die vorher mitgeteilten, gemacht wurden, daß nämlich die Ozonausbeute mit der Zeit wächst und welche Erklärungen dafür gegeben werden können. Wer nur mit einem Wechselstrommotor von  $\frac{3}{4}$  PS. arbeitet, wird natürlich nicht die hier angegebenen Konzentrationen erhalten.

Die durch die oben geschilderten Apparate erzeugten Ozonströme sind für viele Zwecke beim präparativen Arbeiten viel zu stark an Ozon. In der aromatischen Reihe wird durch solch hochprozentiges Ozon sehr leicht der Benzolkern mit angegriffen, wie vorher erwähnt

II. Zehn Ozonisationsröhren hintereinander geschaltet.

Angewendet je 1 Liter technischen Sauerstoff.

Nr.	t in Min.	Geschwindigkeit = l/St.	Primärspannung	Sekundärspannung	Temp. des Kühlwassers im Apparat	cem $\frac{1}{10}$ Thiosulfat verbraucht	Gewichts- proz. O <sub>3</sub>	Mittelwert
			Volt	Volt	Grad	cem	Proz.	Proz.
1	16	3,75	80	7400	16	99	18,2	} 18,1
2	16	3,75	80	7400	17	103	19,0	
3	16	3,75	80	7400	17	92	17,0	
4	7	8,6	80	7400	20	102	18,8	} 18,7
5	7	8,6	80	7400	20	101	18,6	
6	7	8,6	90	8400	19	95	17,5	} 17,2
7	7	8,6	90	8400	19	89	16,4	
8	7	8,6	90	8400	19	93	17,1	
9	7	8,6	90	8400	15	90	17,7	
10	7	8,6	100	9300	15	98	18,1	} 17,6
11	7	8,6	100	9300	18	93	17,1	
12	4	15	100	9200	18	97	17,9	} 17,2
13	4	15	100	9200	18	90	16,6	
14	1	60	100	9200	20	86	15,9	} 16,0
15	1	60	100	9200	20	88	16,2	

wurde. Man mußte daher Verfahren ersinnen, um die Konzentration des Ozons unter Umständen herabsetzen zu können. Wir benutzen hierzu gewöhnlich eine Waschflasche mit Natronlauge und eine solche mit konz. Schwefelsäure, nachdem sich herausgestellt hat, daß Ozon durch Natronlauge katalytisch zersetzt wird.<sup>1)</sup> Es kommt hier aber ebenfalls auf die Geschwindigkeit an, mit welcher der Ozonstrom die Waschflasche passiert. Bei langsamem Durchleiten wird das Ozon verhältnismäßig stärker zersetzt als bei schnellem. Auch die konz. Schwefelsäure greift das Ozon nicht unbedeutend an.

<sup>1)</sup> Vgl. Harries, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1229 (1908); ferner Willy Kampfschulte, Inaug.-Diss. Würzburg 1908; ferner Stephan Jahn, a. a. O.

Es ist früher schon darauf hingewiesen worden, daß ein Ozonstrom, der die Waschflaschen mit Natronlauge und Schwefelsäure passiert hat, nicht mehr ganz trocken ist.<sup>1)</sup> Dies muß bei der präparativen Darstellung leicht zersetzlicher Ozonide in Rücksicht gezogen werden.

Von Straus<sup>2)</sup> ist der Vorschlag gemacht worden, die Konzentration des Ozonstroms durch Änderung der Klemmenspannung beliebig zu ändern. Diese Methode mag die beste sein, wenn man allein arbeitet, sie ist aber sicher nicht brauchbar in einem Laboratorium, wo täglich ein halb Dutzend Praktikanten oder mehr mit dem Ozonapparat zu tun haben. Man würde bald die traurigsten Erfahrungen machen, wenn man jedem gestattete, die Spannung beliebig zu ändern. Ich halte daher die Methode der teilweisen katalytischen Zerstörung des Ozons für den praktischen Gebrauch am zweckmäßigsten, weil sie außerdem gestattet, mit Hilfe derselben Apparate an einer Stelle 18 prozentiges, an der zweiten 10 prozentiges, an der dritten und vierten ein Ozon irgend einer anderen Konzentration zu entnehmen. Ich erinnere daran, daß an unseren Ozonapparaten vier Auslaßhähne angebracht sind, so daß an einem Ozonisator zu gleicher Zeit vier verschiedene Arbeiten verrichtet werden können.

Auch noch eine andere Methode wäre zu erwähnen, die mir immer noch geeigneter für den Laboratoriumsbetrieb erscheint als die von Straus empfohlene. Sie besteht darin, daß man die Zahl der Berthelotröhren herabsetzt, bei Anwendung von nur vier oder fünf Röhren ist die Konzentration nicht unerheblich geringer als bei zehn. Bei dem von mir früher beschriebenen Ozonisator mit zehn nebeneinander geschalteten Röhren ist dies jederzeit leicht zu bewirken, indem man den an Stellen, wo die Röhren entfernt sind, die Zu- und Ableitungs-

---

<sup>1)</sup> Harries und Koetschau, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3305 (1909).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2366 (1909).

öffnungen an den Quecksilberschlüssen mit paraffinierten Korkstopfen verschließt.

Der in der ersten Abhandlung beschriebene Apparat hat nur einen Nachteil, und der besteht in seinem verhältnismäßig hohen Preise (etwa Mk. 1600 bei Gleichstrom, bei Wechselstrom ist er erheblich billiger).

Meine Bemühungen, einen leistungsfähigen Ozonapparat für Dauerbetrieb ausfindig zu machen, der billiger wäre, sind bisher erfolglos geblieben. Ich habe verschiedene Systeme, auch das neue Modell der Firma Siemens & Halske (Preisblatt El I Modell OZ) durchgeprobt, sie aber nicht zweckmäßig finden können.

Bei diesen Versuchen haben mich die Herren Dr. H. Brückner und Dr. L. Tank, beide zurzeit in Elberfeld, sodann die Herren Dr. P. Hohenemser und Dr. H. v. Splawa-Neyman tatkräftig unterstützt, wofür ich ihnen bestens danke.

## **Experimenteller Teil.**

### **I. Über die Oxydation des Äthylalkohols durch Ozon.**

Von *C. Harries.*

Bei der Oxydation der Alkohole bilden sich, wenn auch langsam, Aldehyde und Säuren, daneben entsteht Wasserstoffperoxyd, dies ist schon von Gorup-Besanez und Houzeau beobachtet worden. Ich habe früher<sup>1)</sup> als wahrscheinlich betrachtet, daß wegen des Auftretens des letzteren das Ozon mit den Alkoholen in erster Phase eine peroxydartige Verbindung eingehen müsse. Diese Peroxyde sollten aber identisch oder doch tautomer sein mit den von v. Baeyer und Villiger<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Alkylsulfat auf Wasserstoffsperoxyd erhaltenen Alkylhydroperoxyden, und sich deshalb nach einem analogen Verfahren wie diese isolieren lassen.

---

<sup>1)</sup> Diese *Annalen* **343**, 326 (1906).

<sup>2)</sup> *Ber. d. d. chem. Ges.* **33**, 3387 (1900); **34**, 739 (1901).

Da von den genannten Forschern das Äthylperoxyd besonders genau untersucht worden ist, so war es zweckmäßig, zum Vergleich den Äthylalkohol mit Ozon zu oxydieren.

Über Natrium destillierter Alkohol wurde also in Portionen von je 10 g etwa 10 Stunden mit einem starken Ozonstrom behandelt; der Alkohol nimmt dabei einen an Acetaldehyd und Essigsäure, aber auch einen angenehmen an Ester erinnernden Geruch an. Die Flüssigkeit reagiert stark sauer, besonders auffallend ist aber die starke Reaktion auf Jodkalium und Wasserstoffsuperoxyd.

Vierzig solcher Portionen wurden zusammen nach Baeyer und Villiger wie folgt verarbeitet. Unter Abkühlung wurde die Flüssigkeit in eine etwa 16 prozentige wäßrige Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaktion eingetragen, und darauf zur Entfernung vom unangegriffenen Alkohol im Vakuum bei etwa 30° bis auf das Volumen der Kalilauge eingedampft. Der Rückstand wurde wieder mit verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung angesäuert und nun abermals im Vakuum bei 30—40° bis zu einem Drittel der Flüssigkeit abdestilliert. Wird das übergegangene Destillat mit Ammoniumsulfat gesättigt, so scheidet sich an der Oberfläche eine farblose ölige Schicht ab, die im verstärkten Maße die vorhin beschriebenen Reaktionen zeigt und sich beim Erhitzen im Röhrchen als furchtbar explosiv erweist. Die Ausbeute war aber gering, sie betrug aus 400 g absol. Alkohol nur etwa 17,5 g des rohen Öles.

Zur Identifizierung mit Äthylhydroperoxyd wurde das Rohprodukt zunächst über Magnesiumsulfat getrocknet und dann im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen.

Nach Baeyer und Villiger destillierten von 15 g rohem Äthylhydroperoxyd, 5,3 g bei 26—47° mit einem Gehalt von 62 Proz. Peroxyd, 2,8 g bei 47—49° mit

87,7 Proz. und 5,7 g bei 49—63° mit 72,6 Proz. Peroxyd unter 100 mm Druck. Das Äthylhydroperoxyd wurde bekanntlich im reinen Zustande bisher nicht gewonnen und daher auch nicht direkt analysiert. Schon bei der ersten Fraktionierung zeigte sich, daß das neue Produkt einen nicht unwesentlich höheren Siedepunkt als das Äthylhydroperoxyd besaß.

Es wurden erhalten:

- I. *Vorlauf* bis 43° 80 mm Druck siedend (Badtemperatur 55°) 4,3 g,
- II. *Hauptfraktion* von 55—56° (Badtemperatur 68°) unter 10 mm Druck siedend 10,5 g,
- III. *Rückstand*, weißlich trübe, 2,7 g.

Die Hauptfraktion wurde dann noch drei- bis viermal fraktioniert und jedesmal die Fraktion von 50—53° unter 9 mm Druck als wichtigster Anteil aufgefangen. Sie bildete ein farbloses Liquidum von schwachem Geruch und ergab folgende Analysenzahlen:

- I. 0,1706 g gaben 0,2668 CO<sub>2</sub> und 0,1388 H<sub>2</sub>O.
- II. 0,2356 g „ 0,3784 CO<sub>2</sub> „ 0,1905 H<sub>2</sub>O.
- III. 0,1543 g „ 0,2404 CO<sub>2</sub> „ 0,1232 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für	Gef.		
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O.OH	I	II	III
C	38,70	42,65	43,81	42,49
H	9,07	9,10	9,04	8,93

I. war dreimal, II. viermal, III. fünfmal fraktioniert.

Man sieht daran, daß die Analysenwerte zwar untereinander leidlich, aber wenig befriedigend mit den auf die Formel C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O.OH berechneten Werten übereinstimmen. Das Öl (II) besaß folgende Eigenschaften:

$$d_{21,5^{\circ}}^{21,5^{\circ}} = 1,028, \quad n_D^{21,5^{\circ}} = 1,40924.$$

0,4778 g verbrauchten nach 24stündigem Stehen mit angesäuerter Jodkalilösung bei der Titration des ausgeschiedenen Jods 67,3 cm  $\frac{1}{10}$  n-Natriumthiosulfat.

Daraus berechnet sich nur 11,3 Proz. aktiver Sauerstoff, während die Formel C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O.OH 25,81 Proz. verlangt und von Baeyer und Villiger 21,07 Proz. ge-

gefunden wurde. Vorläufe und Nachläufe dieser Fraktionen lieferten noch bedeutend weniger aktiven Sauerstoff. Das von Baeyer und Villiger als charakteristisch angegebene Bariumsalz ließ sich nicht gewinnen. Aus diesen verschiedenen Gründen muß angenommen werden, daß nicht das Äthylhydroperoxyd  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—OH}$  selbst bei der Oxydation des Äthylalkohols durch Ozon entsteht, sondern ein damit verwandtes Produkt. Es wäre nicht unmöglich, daß in ihm das tautomere Peroxyd der Formel  $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.O}=\overset{\text{H}}{\text{O}}$  vorliegt. Diese Ver-

bindung muß nämlich leichter als das Äthylperoxyd zerfallen und sich ähnlich den Peroxyden der Aldehyde verhalten, die in der nächsten Abhandlung ausführlich beschrieben werden. Diese Peroxyde liefern bei der Behandlung mit Wasser immer höchstens die Hälfte des theoretisch berechneten Sauerstoffs, weil sie sich hierbei auch zum Teil in Säuren umlagern.

In folgenden Eigenschaften unterscheidet sich dieses Peroxyd des Äthylalkohols wesentlich vom Äthylhydroperoxyd. Fehlingsche Lösung wird sehr stark reduziert, oft schon in der Kälte, dabei ist lebhaftere Entwicklung eines Gases zu beobachten. Dasselbe ist als Sauerstoff durch einen glimmenden Span leicht zu identifizieren.

Silbernitrat und wenig Ammoniak scheiden ein weißes Salz ab, das aber sofort zu metallischem Silber reduziert wird, wobei ebenfalls Sauerstoffentwicklung auftritt. Mit Bleiessig findet beim Erwärmen ebenfalls starke Sauerstoffentwicklung statt und gelbes Bleioxyd wird abgeschieden. Beim Vermischen mit Wasser entsteht Wasserstoffsperoxyd und der Geruch nach Acetaldehyd macht sich bemerkbar. Alle diese Eigenschaften wie die enorme Explosionskraft weisen auf ein Peroxyd hin. Ich glaubte zuerst, daß ein Peroxyd des Acetaldehyds  $\text{CH}_3\text{.CH}=\text{O}:\text{O}$  vorläge, in dessen müßte sich dieses direkt aus Acetaldehyd ge-

winnen lassen. Nach den im folgenden beschriebenen Untersuchungen von Koetschau scheint aber Ozon mit Acetaldehyd andere nicht explosive Einwirkungsprodukte zu liefern.

Wegen der außerordentlich mühseligen Darstellungsweise dieses Körpers sah ich mich genötigt, die Versuche darüber abzubrechen, ohne daß seine Natur genügend aufgeklärt worden wäre.

Meinem früheren Assistenten Herrn Dr. Valentin Weiß danke ich für seine sachgemäße Unterstützung bei diesen Arbeiten bestens.

### **Anhang. Über die Oxydation des $\beta$ -Oxypropionacetals.**

Von C. Harries. [Zur Richtigstellung.]

Eine meiner ersten Arbeiten<sup>1)</sup> auf dem Gebiete der Anwendung des Ozons als Oxydationsmittel betraf die Oxydation des  $\beta$ -Oxypropionacetals von Wohl<sup>2)</sup> zum Halbacetal des Malondialdehyds



Da sich die Überführung der Alkohole in die Aldehyde, wenn auch langsam, tatsächlich verwirklichen läßt, so sollte man erwarten, daß diese Reaktion Aussicht böte, den Malondialdehyd bzw. dessen Halbacetal zu gewinnen. Die damalige Publikation erfolgte etwas vorzeitig, da von Claisen<sup>3)</sup> auf anderem Wege das Oxyacrolein, das ist die tautomere Form des Malondialdehyds, bereitet worden war. Claisen zeigte, daß dieser Aldehyd in der Halbenolform existenzfähig ist,  $\text{CHOH}=\text{CH} \cdot \text{CHO}$ , als solches mit Eisenchlorid eine tief rotviolette Färbung in wäßriger Lösung annimmt, mit Wasserdampf sehr flüchtig ist, dann aber wieder befähigt ist, mit Phenylhydrazin usw. normale Dikondensationsprodukte zu bilden,

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3658 (1903).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2761 (1900).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3664 (1903).

die sich vom wahren Malondialdehyd ableiten. Die freie Verbindung selbst isolierte er bisher nicht.

In meiner damaligen kurzen Publikation wurde die Meinung ausgesprochen, daß durch Oxydation des Oxypropionacetals der wahre Malondialdehyd erhalten werden könne, der sich mit Eisenchlorid nicht violett färbt. Ich bin lange Zeit durch verschiedene Umstände verhindert worden, diese Arbeit fortzusetzen und erst vor einigen Jahren darauf zurückgekommen.

Bei der Wiederaufnahme der Versuche hat sich aber herausgestellt, daß das Halbacetal des Malondialdehyds nicht bei der Oxydation des  $\beta$ -Oxypropionacetals entsteht. Vielmehr wird einfach — ich will die Einzelheiten der Versuche nicht mitteilen — die Acetalgruppe fortoxydiert und der zugehörige Aldehyd, der  $\beta$ -Oxypropionaldehyd, von Wohl<sup>1)</sup> gebildet. Daneben findet aber augenscheinlich noch eine andere Reaktion statt, die wenigstens auf ein primäres Auftreten des Malondialdehyds hindeutet. Es kann nämlich Glyoxal nachgewiesen werden; ich isolierte es in Form seines Tetraäthyl- bzw. Tetramethylacetals durch Acetalisieren des eingedampften Rohprodukts, wie früher schon angegeben wurde. Die Entstehung von Glyoxal ist aber nur folgendermaßen zu erklären. Es bildet sich zuerst unter gleichzeitiger Oxydation der Acetalgruppe Malondialdehyd, der in seiner Oxymethylenform in wäßriger Lösung durch Ozon normaler Weise weiter zu Glyoxal und Ameisensäure oxydiert wird.



Nach diesen Ergebnissen wurde die Untersuchung über diesen Gegenstand abgebrochen. Es ist darauf hinzuweisen, daß bei verschiedenen Ozonderivaten, als deren Spaltungsprodukt Malonsäure auftritt, in den wäßrigen Destillaten ein flüchtiger Körper beobachtet wird, der sich mit Eisenchlorid tief violett färbt. Ich habe

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3599 (1908).

diese Reaktion immer auf das Vorhandensein des Claisenschen Malondialdehyds gedeutet. (Vgl. Enclaar.)

Meinem früheren Assistenten Herrn Dr. Hans Brückner danke ich bestens für seine Unterstützung bei der Ausführung dieser Untersuchung.

## **II. Über das Verhalten der gesättigten aliphatischen Aldehyde gegen Ozon.**

Von *Rudolf Koetschau*.

Von Harries und Langheld<sup>1)</sup> ist vor 5 Jahren beobachtet worden, daß Önanthaldehyd bei der Behandlung mit Ozon Sauerstoff aufnimmt und in einen sehr labilen peroxyartigen Körper übergeht. Derselbe bildet in der Klasse der Peroxyde einen neuen Typus, indem er als ein Derivat des tautomeren Wasserstoffsuperoxyds  $H_2O=O$  betrachtet werden kann, während die bisher bekannten Peroxyde aus der anderen Form des Wasserstoffsuperoxyds  $HO.OH$  durch sukzessive Substitution der Wasserstoffatome entstanden zu denken sind. Durch die folgende Untersuchung sollte festgestellt werden, ob auch andere fette Aldehyde sich Ozon gegenüber in analoger Weise verhalten.

### *Heptylaldehydperoxyd.*

Zunächst erschien es zweckmäßig, die früheren Angaben einer Nachprüfung zu unterziehen und dann die Versuche über die Einwirkung des Ozons auf das Önanthol dergestalt zu erweitern, daß der Aldehyd nicht allein für sich, sondern auch in Lösungsmitteln der Einwirkung von verschieden prozentigem, schwächerem und stärkerem Ozon ausgesetzt wurde.

#### a) *Direkte Ozonisation.*

Zum Vergleiche seien hier zunächst erst die von Langheld ermittelten Werte angegeben. Er benutzte

---

<sup>1)</sup> Diese *Annalen* **343**, 352 (1906).

damals etwa 6,5 prozentiges Ozon, leitete pro Gramm 1 Stunde unter Kühlung mit Kältegemisch ein und evakuierte das Produkt unter starker Kühlung zur Entfernung gelösten Ozons.

Die Elementaranalyse ergab damals:

	Ber. für $C_7H_{14}O_2$	Gef.	
		I	II
C	64,62	64,00	63,03
H	10,77	11,12	11,01

$$d_{\frac{8^\circ}{8^\circ}} = 0,9081; \quad n_D 8^\circ = 1,42876.$$

Mol-Bestimmung. Ber. für  $C_7H_{14}O_2$ : 130 Gef.: 120

Bei der Wiederholung des Versuches wurde 5 prozentiges Ozon, pro Gramm 1 Stunde Einleitungsdauer, unter Kühlung mit Kältemischung gewählt. Die Analyse ergab mit den früher gefundenen Werten gut übereinstimmende Resultate.

0,2447 g gaben 0,5752  $CO_2$  und 0,2412  $H_2O$ .

	Ber. für $C_7H_{14}O_2$	Gef.
C	64,62	64,09
H	10,77	11,03

Das Präparat zeigte die von Langheld beschriebenen Eigenschaften, besonders auch die, daß es sich bei Zimmertemperatur unter Selbsterwärmung plötzlich quantitativ in die isomere Säure umlagerte. Eine Destillation des umgelagerten Produktes zeigte, daß nur noch Spuren von Aldehyd und Peroxyd darin vorhanden waren.

Es ließ sich daher auch von vornherein nicht erwarten, daß bei der Bestimmung des aktiven Sauerstoffs die von der Theorie vorausgesehenen Werte erhalten werden würden. Denn bei 24 stündigem Stehen des Peroxyds mit angesäuerter Jodkaliumlösung bei gewöhnlicher Temperatur muß sich selbstverständlich der größte Teil in Säure umlagern. Demgemäß verbrauchten 0,2908 g 13,35 ccm  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat; daraus berechnen sich nur 29,82 Proz.  $C_2H_4O_2$ . In Eisessiglösung wird ein um 6 Proz.

höherer Wert gefunden. Es ist deshalb nicht ganz korrekt, wenn Langheld angibt, daß aus dem Peroxyd durch Schütteln mit Wasser das Önanthol zurückgebildet wird. Tatsächlich wird nur etwa  $\frac{1}{3}$  wieder gewonnen,  $\frac{2}{3}$  gehen in Säure über. Wenn man das mit Wasser geschüttelte Peroxyd nachher der Destillation unterwirft, so erhält man  $\frac{1}{3}$  Aldehyd und  $\frac{2}{3}$  der angewandten Substanzmenge an Säure. In ähnlicher Weise verhalten sich alle die später beschriebenen Peroxyde der höheren Aldehyde.

b) Ozonisation in Lösung.

Wenn man das Önanthol (I) in Chloräthyl mit 15 prozentigem Ozon pro Gramm 1 Stunde oder (II) in Chlor-methyl mit 7 prozentigem Ozon behandelt, so erhält man nach dem Abdunsten der Lösungsmittel ein Produkt, welches erheblich mehr Sauerstoff aufgenommen hat, aber in seinen Eigenschaften dem erst beschriebenen vollständig gleicht. Indessen liegt anscheinend noch kein einheitlicher Körper vor. Die Analysenzahlen schwanken zwischen den für  $C_7H_{14}O_2$  und  $C_7H_{14}O_3$  berechneten Werten. Auffallend ist das starke Steigen des spezifischen Gewichts.

I. 0,2110 g gaben 0,4727  $CO_2$  und 0,1974  $H_2O$ .  
 II. 0,1855 g „ 0,4144  $CO_2$  „ 0,1708  $H_2O$ .

	Ber. für		Gef.	
	$C_7H_{14}O_2$	$C_7H_{14}O_3$	I	II
C	64,62	57,49	61,10	60,93
H	10,77	9,58	10,47	10,30

I. 0,2739 g verbrauchten 10 ccm  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat.  
 II. 0,2704 g „ 9,3 ccm  $\frac{n}{10}$ - „  
 Gef. I. 26,65 Proz.  $C_7H_{14}O_3$  II. 25,08 Proz.  $C_7H_{14}O_3$   
 $d \frac{17^0}{17^0} 0,9504$ ;  $d \frac{21^0}{21^0} 0,9504$ .

I.  $n_D 17^0 = 1,42867$ ;  $n_\alpha 17^0 = 1,42610$ ;  $n_\gamma 17^0 = 1,43804$ .  
 II.  $n_D 21^0 = 1,42367$ ;  $n_\alpha 21^0 = 1,42208$ ;  $n_\gamma 21^0 = 1,43271$ .

*Octylaldehydperoxyd,*

Das n-Octanal wurde in liebenswürdiger Weise von der Firma Schimmel u. Co. in Leipzig zur Verfügung gestellt, wofür ich ihr auch an dieser Stelle besten Dank ausspreche. Es zeigte folgende Konstanten:<sup>1)</sup>

$$d_{19^0}^{19^0} = 0,8254; \text{ Siedep. } 62\text{--}63^0 \text{ unter } 10 \text{ mm Druck.}$$

$$n_D 19^0 = 1,42117; n_\alpha 19^0 = 1,41907; n_\gamma 19^0 = 1,43127.$$

	Ber.	Gef.
Molrefraktion: $M_D$	39,11	39,40
Moldispersion: $M_\gamma - M_\alpha$	0,974	0,985

Die durch Peroxydumlagerung daraus gewonnene n-Octylsäure besaß folgende Konstanten:<sup>2)</sup>

$d_{22^0}^{22^0} = 0,915$ ; Siedep.  $125\text{--}126^0$  bei 10 mm Druck; Schmelzpunkt  $16,5^0$ .

$$n_D 22^0 = 1,42817; n_\alpha 22^0 = 1,42610; n_\gamma 22^0 = 1,43687.$$

	Ber.	Gef.
Molrefraktion: $M_D$	40,63	40,56
Moldispersion: $M_\gamma - M_\alpha$	0,993	0,970

Das *Octanalperoxyd* erstarrt im Kältegemisch zu weißen Krystallblättchen, die bei etwa  $-4^0$  bis  $+3^0$  schmelzen. Aus diesem Grunde erschien es nicht möglich wie beim Önanthaldehyd durch direktes Einleiten des Ozons eine vollständige Absättigung zu erzielen, weil die ganze Masse vorher fest wird. Es zeigten sich dann später bei der Umlagerung des Peroxyds in die Säure durch Erwärmen kleine Mengen unveränderten Aldehyds. Aus diesem Grunde wurde gleich dazu übergegangen, den Aldehyd in Lösung zu ozonieren. Je nach der Dauer der Einwirkung erhielt ich das Peroxyd  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}_2$  oder ein Produkt, welches mehr Sauerstoff enthielt und der Formel  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}_3$  nahe kam.

<sup>1)</sup> Vgl. Semmler, a. a. O.

<sup>2)</sup> Vgl. dazu Kahlbaum, Zeitschr. phys. Chemie **13**, 42 (1894); Scheij, Rec. des trav. chim. d. P. Bas **18**, 184 (1899); Stephan, Journ. prakt. Chem. **62**, 525 (1900).

I. Lösungsmittel: Chloräthyl, 15 prozentiges Ozon, Dauer pro Gramm 1 Stunde, Isolierung wie vorher.

0,1353 g gaben 0,3241 CO<sub>2</sub> und 0,1354 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	66,57	65,33
H	11,10	11,19

$$d \frac{19^{\circ}}{19^{\circ}} = 0,9088.$$

$$n_D 19^{\circ} = 1,42767; n_{\alpha} 19^{\circ} = 1,42610; n_{\gamma} 19^{\circ} = 1,43855.$$

II. Chloräthyl, 15 prozentiges Ozon, pro Gramm 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunde.

I. 0,2023 g gaben 0,4583 CO<sub>2</sub> und 0,1862 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2019 g „ 0,4633 CO<sub>2</sub> „ 0,1950 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für		Gef.	
	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	I	II
C	66,57	59,93	61,78	62,60
H	11,10	9,99	10,30	11,06

Titration nach 24 stündigem Stehen:

I. 0,3453 g gaben 11 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Thiosulfat.

II. 0,2735 g „ 13,15 „ <sup>n</sup>/<sub>10</sub>- „

I. Gef. 24,88 Proz. C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. II. Gef. 37,55 Proz. C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>.

Optische Untersuchung:

$$II. d \frac{19^{\circ}}{19^{\circ}} = 0,9497.$$

$$n_D 19^{\circ} = 1,43267; n_{\alpha} 19^{\circ} = 1,43012; n_{\gamma} 19^{\circ} = 1,44241.$$

### Nonylaldehydperoxyd.

Die Untersuchung der direkten Einwirkung von Ozon auf Nonylaldehyd gestaltete sich deswegen interessant, weil von Harries und Franck<sup>1)</sup> bei der Spaltung des Ölsäureozonids ein Nonylaldehydperoxyd vom Schmelzpunkt 73° erhalten worden war, welches relativ beständig ist und schön krystallisiert. Es war deshalb von Interesse festzustellen, ob dasselbe Peroxyd auch bei der direkten Einwirkung des Ozons auf den Aldehyd oder ein Isomeres sich bildet. Wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, scheinen die beiden Peroxyde verschieden zu sein.

<sup>1)</sup> a. a. O.

Das Nonanal wurde nach der Methode von Franck durch Spaltung des Ölsäureozonids mit Eisessig und Ameisensäure erhalten.

I. *Direkte Ozonisation*: 7 prozentiges Ozon, pro Gramm 1 Stunde, Eiswasserkühlung.

Das Nonylperoxyd erstarrt unter Eiskühlung, kristallisiert und schmilzt bei etwa  $+6^{\circ}$ . Man ozonisiert zunächst so lange, bis alles fest geworden ist, hebt sodann das Ozonisationsgefäß heraus, bringt die Krystallmasse vorsichtig zum Schmelzen, leitet weiter ein und wiederholt diese Manipulation so oft, bis der charakteristische Geruch des Peroxyds überwiegt und der blumenartige Geruch des Aldehyds verschwunden ist.

0,1219 g gaben 0,3074  $\text{CO}_2$  und 0,1274  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	Gef.
C	68,27	68,78
H	11,38	11,69

$$d_{21^{\circ}}^{21^{\circ}} = 0,8906.$$

$$n_D^{21^{\circ}} = 1,43668; n_a^{21^{\circ}} = 1,43466; n_{\gamma}^{21^{\circ}} = 1,44683.$$

Titration nach 24 stündigem Stehen:

0,2556 g gaben 9,8 ccm  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat.

Gef. 30,33 Proz. von  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$ .

Durch Destillation dieses Produktes im Vakuum konnte festgestellt werden, daß das Peroxyd keine nachweisbaren Mengen Aldehyd mehr enthielt, es lagerte sich dabei quantitativ in Nonylsäure um. Mit Natronlauge erstarrte das Peroxyd sofort zu nonylsaurem Natrium, auf Zusatz einer Kupferlösung zu grünblauem pelargonsaurem Kupfer. Das andere Nonylaldehydperoxyd ist viel beständiger, es siedet zum Teil unzersetzt und besitzt ein hervorragendes Krystallisationsvermögen, indem es auch in geringen Mengen in Nonylaldehyd gelöst, nach einiger Zeit herauskrystallisiert. Es läßt sich aus siedenden wasserfreien Lösungsmitteln umkrystallisieren und seine Zersetzung beim Kochen mit Wasser erfolgt nur langsam, während sich der eben beschriebene Körper dabei schnell in Pelargonsäure umlagert. Obwohl

das Peroxyd aus Ölsäureozonid sicher ganz rein zu erhalten ist, liefert es bei der Titration doch nur etwa die Hälfte der für die Formel  $C_9H_{18}O_2$  berechneten Werte an aktivem Sauerstoff. Es kommt dies daher, daß bei diesen Aldehydperoxyden ein Teil des aktiven Sauerstoffs zur Oxydation des Aldehyds zur Säure nebenher verbraucht wird.

II. *Ozonisation in Lösung*: Chlormethyl, 7 prozentiges Ozon, pro Gramm 1 Stunde.

0,2185 g gaben 0,5136  $CO_2$  und 0,2132  $H_2O$ .

	Ber. für $C_9H_{18}O_3$	Gef.
C	62,00	64,11
H	10,33	10,92

$$d_{21^0}^{21^0} = 0,9334; n_D^{21^0} = 1,43167.$$

Titration:

0,2679 g gaben 8,4 ccm  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat.

Gef. 27,31 Proz.  $C_9H_{18}O_3$ .

Auch der *Dodecylaldehyd*<sup>1)</sup> ist in analoger Weise untersucht worden und hat ein durchaus ähnliches Verhalten gezeigt.

#### *Isovaleraldehydperoxyd.*

Die Ozonisationsprodukte des Isovaleraldehyds sind sehr flüchtige, äußerst unangenehm stechend riechende Öle, welche in Kältemischung nicht erstarren.

a) *Direkte Ozonisation*, pro Gramm 1 Stunde; ca. 15 prozentiges Ozon, Kühlung mit Kältemischung, Isolierung wie beim Önanthol.

0,0916 g gaben 0,1925  $CO_2$  und 0,0826  $H_2O$ .

	Ber. für $C_9H_{10}O_2$	Gef.
C	58,76	57,36
H	9,79	10,08

$$d_{23^0}^{23^0} = 0,9462.$$

$$n_D^{23^0} = 1,40826; n_a^{23^0} = 1,40681; n_\gamma^{23^0} = 1,41743.$$

Molbestimmung nach der kryoskopischen Methode im Beckmannschen Apparat.

<sup>1)</sup> Vgl. R. Koetschau, Inaug.-Dissert. Kiel 1910.

0,1760 g gaben 23,32 Benzol  $\Delta = 0,329^\circ$ .

Molgewicht: Ber. 102,1. Gef. 116,9.

Titration nach 24 stündigem Stehen mit Eiswasser.

0,3042 g verbrauchten 11,7 ccm  $n_{10}$ -Thiosulfat.

Gef. 19,62 Proz.  $C_5H_{10}O_2$ .

Diesem Befund entspricht ziemlich genau die Menge Aldehyd, welche beim 24 stündigem Stehen des Peroxyd mit Eiswasser zurückgebildet wird. Die wäßrige Lösung wurde ausgeäthert und nachher bei gewöhnlichem Druck fraktioniert.

Dabei ergaben 3,26 g Peroxyd:

0,6 g Aldehyd	oder 18,42 Proz.
2,3 g Säure	„ 70,60 „
0,2 g Rückstand	„ 6,14 „
<u>3,1 g</u>	<u>95,16 Proz.</u>

Bei der Behandlung mit verdünnter Natronlauge geht das Peroxyd zum größten Teil in isovaleriansaures Natrium über, ein kleiner Teil Aldehyd wird aber ebenfalls regeneriert, der sich dann alsbald zu Valeraldol<sup>1)</sup> zu kondensieren scheint.

b) *Ozonisation in Lösung.* Chloräthyl, ca. 15 prozentiges Ozon, pro Gramm 1 Stunde.

0,2249 g gaben 0,4545  $CO_2$  und 0,1976  $H_2O$ .

	Ber. für		Gef.
	$C_5H_{10}O_2$	$C_5H_{10}O_3$	
C	58,76	50,80	55,12
H	9,79	8,47	9,82

$n_D^{21^\circ} = 1,40335$ .

Titration wie vorher.

0,2228 g gaben 10,6 ccm  $n_{10}$ -Thiosulfat.

Gef. 24,27 Proz.  $C_5H_{10}O_2$ .

Es wurde darauf versucht, das Peroxyd durch fraktionierte Destillation zu reinigen. Unter 12 mm Druck wurden erhalten:

- |             |  |
|-------------|--|
| I. 20—40°   | Siedepunkt: Spuren von Aldehyd.  |
| II. 40—55°  | } lieferten starke Peroxydreaktion, insgesamt etwa<br>25 Prozent Ausbeute. |
| III. 55—65° |  |

<sup>1)</sup> Kohn, Monatshefte 17, 129 (1896).

IV. 65—75° fast reine Isovaleriansäure, lieferte nur noch schwache Peroxydreaktion, 75 Prozent der Gesamtmenge.

Die Fraktionen II und III wurden analysiert.

II. 0,1701 g gaben 0,3375 CO<sub>2</sub> und 0,1422 H<sub>2</sub>O.

III. 0,2034 g „ 0,4139 CO<sub>2</sub> „ 0,1764 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für		Gef.	
	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	II	III
C	58,76	50,80	54,12	55,50
H	9,79	8,47	9,82	9,70

Da auch diese Analysenresultate auf das Vorliegen von Gemischen hinweisen, wurde von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen.

Ganz ähnlich wie der Isovaleraldehyd verhält sich der *Isobutylaldehyd* und *Acetaldehyd*.<sup>1)</sup> Besonders das Peroxyd des Acetaldehyds wird sehr leicht in Essigsäure umgewandelt, so daß es nicht näher untersucht werden konnte. *Paraldehyd* wird bei der Einwirkung von Ozon gespalten, wobei sich viel Essigsäure bildet.

Wasserfreier monomolekularer *Formaldehyd* in Chlor-methyllösung ergab bei der Behandlung mit Ozon quantitativ Trioxymethylen. Eine Peroxydbildung konnte nicht konstatiert werden.

Die *Ketone* werden mit Ausnahme des Acetons selbst ebenfalls von Ozon angegriffen, ich untersuchte *Methyläthylketon* und *Diäthylketon* und erhielt ähnliche stark oxydierend wirkende Produkte peroxydartiger Natur wie bei den Aldehyden. Ob dabei etwa gleichzeitig eine Oxydation vor sich geht und z. B. das Äthylmethylketon in ein Diacetylperoxyd umgewandelt wird, ist nicht entschieden worden.

Die *Fettsäuren* bleiben von Ozon unverändert. Sie lösen zwar Ozon auf und wirken dann oxydierend, liefern aber zum Unterschied von den vorher beschriebenen Ver-

<sup>1)</sup> Ausführlichere Angaben finden sich über diesen Gegenstand in der Inaug.-Diss. von Koetschau. Kiel 1910.

bindungen beim Schütteln mit Wasser keine Spur Wasserstoffsperoxyd. In diesem Sinne wurden besonders *Eisessig* und *n-Octylsäure* auf ihr Verhalten gegen Ozon geprüft. Man erhält also keine Persäuren.

*Zusammenfassung.* Es wurde festgestellt, daß die aliphatischen Aldehyde mit Ausnahme des Formaldehyds bei der Behandlung mit Ozon in peroxydartige Verbindungen übergehen.

Wegen ihrer großen Veränderlichkeit können dieselben in reinem Zustande nicht gewonnen werden, es ist aber nach den übereinstimmenden Analysenresultaten zu entnehmen, daß sie die Zusammensetzung  $R.CHO_2$  besitzen; bei längerer Einwirkung in Lösungsmitteln wird noch mehr Sauerstoff aufgenommen, aber nicht so viel, wie der Anlagerung von  $O_3$  an das Mol. des Aldehyds entspricht.

Die sukzessive Behandlung der fetten Aldehyde mit Ozon und Natronlauge erscheint zurzeit als sehr gute Methode, diese empfindlichen Körper in die zugehörigen Fettsäuren überzuführen.

### III. Über die Ozonderivate einiger Olefine.

Von *Karl Haeffner*.

An anderer Stelle sind bereits über diese Untersuchungen einige kurze Mitteilungen gemacht worden,<sup>1)</sup> und zwar sind dort die Ozonide des Amylens, Hexylens und Propylens, letztere ohne Angabe der Analysenresultate beschrieben. Von den Ozonderivaten dieser drei Kohlenwasserstoffe sind in der Folge besonders ausführlich diejenigen des Amylens bearbeitet worden. Trotzdem hat die Untersuchung bei diesen nicht zu klaren Resultaten geführt, so daß darüber vor einer endgültigen Publikation noch eine eingehende Nachprüfung angestellt werden muß.<sup>2)</sup>

---

<sup>1)</sup> Harries u. Haeffner, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3098 (1908).

<sup>2)</sup> Vgl. Karl Haeffner, Inaug.-Dissert. Kiel 1909.

Klarere Ergebnisse, welche hier wiedergegeben werden mögen, erhielt ich bei den Ozonderivaten des Hexylens und Propylens.

### I. *Hexylenozonid.*

Als Ausgangsmaterial benutzte ich das käufliche Hexylen von Kahlbaum, welches über Natrium getrocknet und destilliert, teils in Hexan teils in Chloräthyl ozonisiert wurde. Für 10 g Hexylen waren 400 bis 500 ccm Hexan oder 100 ccm Chloräthyl notwendig. Es wurde so lange ozonisiert, bis eine Probe der Flüssigkeit Brom in Eisessig nicht mehr entfärbte. Als Ozonisationsdauer war für die Hexanlösung bei 10 g etwa  $3\frac{1}{2}$  Stunde, für die Chloräthyllösung  $1\frac{1}{2}$  Stunde unter Anwendung eines etwa 15prozentigen Ozonstromes notwendig. Die refraktometrische Untersuchung ergab zunächst, daß bei beiden Lösungsmitteln annähernd dieselben Ozonide entstanden, indessen erwiesen sich die spezifischen Gewichte als verschieden.

Zur Isolierung des Ozonids wird die Flüssigkeit vorsichtig im Vakuum eingedampft, indem man den Siedekolben im Wasserbad auf einer Temperatur von  $20-30^{\circ}$  hält. Es hinterbleibt ein wasserheller, leichtflüssiger Sirup, der zur Entfernung der letzten Spuren der Lösungsmittel noch 24 Stunden im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure und Paraffin getrocknet wird. Die Ausbeute ist etwa 80 Prozent.

Diese Präparate ergeben bei jeder Darstellung wechselnde Resultate bei der Elementaranalyse, die zwischen den für die Formel  $C_6H_{12}O_3$  und  $C_6H_{12}O_4$  berechneten Werten liegen.

Infolgedessen wurde versucht, das Rohozonid durch Destillation im Vakuum zu reinigen. Hierbei darf das Destillationsgefäß nicht mit freier Flamme erhitzt werden, weil sonst infolge der leicht eintretenden teilweisen Überhitzung sehr heftige Explosionen stattfinden könnten, sondern man setzt den Fraktionskolben am besten in siedendes Wasser. Bei  $60^{\circ}$  unter 12 mm Druck wird

der Siedepunkt annähernd konstant. Diese Fraktion behielt bei nochmaliger Destillation ihren Siedepunkt bei.

Die Analyse ergab, daß hier das normale Ozonid gebildet war.

I. 0,1310 g gaben 0,2552 CO<sub>2</sub> und 0,1082 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1184 g „ 0,2382 CO<sub>2</sub> „ 0,0970 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	Gef.	
		I	II
C	54,54	53,13	54,87
H	9,09	9,24	9,16

Analyse I bezieht sich auf einmal, II auf zweimal destilliertes bei 60° unter 12 mm Druck siedendes Präparat.

$$\text{II. } d_{18}^{18} = 0,9709.$$

$$n_D 18^\circ = 1,40586; n_\alpha 18^\circ = 1,40359; n_\gamma 18^\circ = 1,41460.$$

Setzt man bei der Berechnung der Molrefraktion und -dispersion nicht die Werte für drei Äthersauerstoffe, sondern für zwei Äther- und einen Carbonylsauerstoff ein, so erhält man Zahlen, die mit den gefundenen recht gut übereinstimmen.

	Ber.	Gef.
Molrefraktion: M <sub>D</sub>	33,27	33,38
Moldispersion: M <sub>γ</sub> - M <sub>α</sub>	0,776	0,797

Daraus würde sich ergeben, daß ein Sauerstoff in der Ozonidgruppe andere Eigenschaften als die beiden anderen hat. Indessen ist es verfrüht, aus diesen Bestimmungen allgemeinere Schlüsse auf die Konstitution dieser Körperklasse zu ziehen, da es bei ihr sehr schwierig ist, reine Verbindungen zu isolieren. Bei einem anderen Versuche wurden wieder etwas abweichende Zahlen gefunden, aus denen sich entnehmen läßt, daß die Ozonidgruppe drei ätherartig gebundene Sauerstoffatome besitzt. Dieses Präparat wurde genau so wie vorher beschrieben in Chloräthyl bereitet und isoliert, es kochte bei etwa 60° unter 12 mm Druck.

$$d_{22,5}^{22,5} = 0,9938.$$

$$n_D 22,5^\circ = 1,39652; n_\alpha 22,5^\circ = 1,39471; n_\gamma 22,5^\circ = 1,40532.$$

	Ber.	Gef.
Molrefraktion: $M_D$	32,66	31,95
Moldispersion: $M_y - M_a$	0,702	0,76

Leider wurde es versäumt, dieses Präparat nochmals zu analysieren. Aus anderen Gründen mußte die Untersuchung an diesem Punkte abgebrochen werden. Bei einer Wiederaufnahme derselben wäre es zu empfehlen, das Hexylen bzw. Amylen nur in Chlormethyl oder Chloräthyl unter sorgfältigem Ausschluß der Feuchtigkeit mit einem Ozonstrom, welcher nicht mehr als 7 Proz. Ozon enthält, zu ozonisieren.

#### *Eigenschaften des Hexylenozonids.*

Das Hexylenozonid ist ein stark lichtbrechendes, wasserklares, beständiges Öl von intensivem, betäubendem Geruch. Mit allen Lösungsmitteln ist es mischbar, nur von Petroläther und Wasser wird es schwerer aufgenommen. Es ist beim Erhitzen ziemlich explosiv, aber nicht gleichmäßig. Im übrigen zeigt es alle die früher für Ozonide als charakteristisch angegebenen Eigenschaften.

#### *Zersetzung des Hexylenozonids durch Wasser.*

Das Studium der Zersetzung des Hexylenozonids hat viele Schwierigkeiten bereitet. Als diese Versuche ausgeführt wurden, kannte man noch nicht die Spaltungsfähigkeit in Wasser schwer löslicher Ozonide durch Eisessig oder Alkohol. Die Versuche wurden also mittelst Wasser vorgenommen. Nun ist aber das Hexylenozonid auch gegen heißes Wasser ziemlich beständig, kocht man es aber einige Zeit damit, so explodiert es plötzlich. Nach vielem Probieren kam ich endlich zum Ziel, indem ich jeweils nur ganz kleine Mengen der Verbindung auf heißes Wasser tropfen ließ und so lange mit dem Hinzufügen weiterer Mengen wartete, bis die Zersetzung vollständig war. In ganz kleinen Mengen findet die Zersetzung verhältnismäßig leicht und un-

gefährlich statt, dabei entstehen geringe Mengen von Kohlendioxyd.

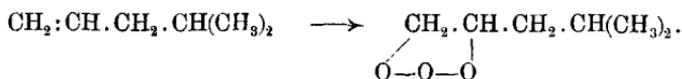
Bei der Ausführung des Versuches wurden 8 g Hexylenozonid innerhalb 8 Stunden zu 100 ccm Wasser, welches im Glycerinbad unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt war, tropfenweise hinzugegeben. Am Ende der Operation ließen sich zwei Schichten beobachten. Die Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abgehoben und mit festem Natriumbicarbonat und Wasser behandelt, bis kein Aufschäumen des Natriumbicarbonates mehr erfolgte. Hierdurch wurden die sauren von den aldehydischen Bestandteilen getrennt. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieben 2,2 g eines Öles, welches ungefähr bei 58—62° unter 90—120 mm Druck sott und deutlich aldehydische Eigenschaften und den Geruch der Valeraldehyde anzeigte. Zu einer genaueren Identifizierung war die Menge indessen nicht ausreichend.

Zur Untersuchung der Säuren wurden sämtliche wäßrigen und bicarbonathaltigen Laugen vereint, mit normaler Natronlauge vollständig neutralisiert und eingedampft. Aus dem Rückstand ließen sich nach dem Ansäuern mit verdünnter Mineralsäure 3,8 g Fettsäuren durch Äther isolieren. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck stieg die Temperatur schnell auf 180—186°, dem Siedepunkt der Valeriansäuren. Die Fraktion betrug 1,3 g, sie besaß den ranzigen Geruch dieser Säuren. Zur weiteren Identifizierung wurde dieser Anteil vermittelst Phosphortrichlorid und Anilin in das Anilid umgewandelt. Das Anilid schmolz nach mehrfacher Reinigung durch heißen Petroläther und Benzol bei 95°. Da nach Majima<sup>1)</sup> normales Valeriansäureanilid bei 60° schmilzt und in der Literatur<sup>2)</sup> für Valeriansäureanilid 95—96° angegeben wird, so liegt hier wahrscheinlich die Isovaleriansäure vor.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 42, 678 (1909).

<sup>2)</sup> Zentralbl. 1896, I, 37; 1899, I, 467.

Der Hauptanteil des Kahlbaumschen Hexylens und sein Ozonid würden dann folgende Struktur besitzen:



Zu bemerken ist, daß Formaldehyd nur in geringen Mengen unter den Spaltungsprodukten nachgewiesen werden konnte, statt dessen tritt etwas Kohlendioxyd auf.

## II. Über Propylenozonid.

Das Propylen wurde durch Destillation von Normalpropylalkohol über Phosphorpentoxyd erhalten. Das Gas mußte zur Reinigung zwei mittelst Kältemischung gekühlte Vorlagen passieren, welche mitgerissene Verunreinigungen kondensieren sollten, und wurde schließlich in einer dritten mit Äther-Kohlensäuremischung beschickten Vorlage verflüssigt. Es wurde dann nochmals fraktioniert und der bis  $-48^\circ$  siedende Teil direkt in das mit Äther-Kohlensäure gekühlte Ozonisierungsgefäß geleitet.

Je 10 g flüssiges Propylen wurden mit 100—150 ccm Chloräthyl verdünnt und bei der Temperatur der Ätherkohlensäuremischung mit Ozon behandelt. Die Konzentration des Ozons betrug etwa 10—12 Proz., der Gasstrom wurde, bevor er in das Propylen eintrat, durch einen langen mit Eis-Kochsalzmischung gekühlten Schlangenkühler geleitet, weil die Beobachtung gemacht worden war, daß ungekühltes Ozon beim Zusammentreffen mit der Propylenchloräthyllösung Explosionen hervorrief. Bei diesen Versuchen sind alle diejenigen Erfahrungen gesammelt worden, die es später Harries und Koetschau ermöglichten, das normale Äthylenozonid zu isolieren.<sup>1)</sup> Als ich das Verhalten des Propylens gegenüber Ozon studierte, standen mir diese Erfahrungen noch nicht zur Seite und so mag es zur Entschuldigung dienen, daß diese Versuche nicht wie beim Äthylenozonid zu ganz

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3305 (1909).

einwandfreien Resultaten geführt haben. Man würde jetzt zweckmäßig die Apparate, die in der zitierten Arbeit ausführlich beschrieben sind, benutzen. Ich habe noch einfacher gearbeitet. Ich überzeugte mich durch Herauspipettieren einer Probe der Propylenchloräthyllösung, ob sie noch Brom entfärbte und nahm an, wenn dieses nicht mehr der Fall war, daß das Propylen vollkommen mit Ozon gesättigt war. Diese Methode ist aber aus verschiedenen Gründen nicht zu empfehlen. Dann wurde das Chloräthyl durch Herausnehmen des Ozonisiergefäßes aus der Äther-Kohlensäuremischung langsam, zuletzt unter Evakuierung zum Abdunsten gebracht. Hierbei wurde die Ableitungsröhre mit einem Phosphorpenoxydröhrchen versehen, damit von außen keine feuchte Luft in das Ozonisiergefäß eintreten konnte. Es hinterblieb ein farbloses Liquidum von stechendem, äußerst unangenehmem, betäubendem Geruch. Dasselbe erstarrte bei  $-40^{\circ}$  zu einer grobblättrigen Krystallmasse. Das Ozonderivat verpufft beim Erhitzen auf dem Platinspatel mit stark rußender Flamme und explodiert im Reagenrohr wenig überhitzt mit der größten Heftigkeit. Es zeigt in vielen Beziehungen Ähnlichkeit mit dem Äthylenozonid. In Wasser gebracht, schwimmt es kurze Zeit in demselben als Öltröpfchen herum und löst sich beim Erwärmen langsam auf, um sich beim Erkalten teilweise wieder abzuscheiden. Die Lösung gibt sehr starke Reaktion auf Wasserstoffsperoxyd und enthält mitunter Spuren von Chlorwasserstoffsäure, vom Äthylchlorid herrührend.

Zunächst wurde das Rohprodukt selbst analysiert, die Resultate wiesen schon darauf hin, daß nicht das normale Ozonid sondern ein Oxozonid verlag. Die Analyse dieses explosiven Körpers gestaltete sich sehr schwierig, weil er die unangenehme Eigenschaft besaß, beim Erhitzen Kohlenoxyd zu entwickeln. Erst als die Elementaranalyse mit Bleichromat ausgeführt wurde, erhielt man übereinstimmende Werte bei verschiedenen Präparaten.

I. 0,2148 g gaben 0,2800 CO<sub>2</sub> und 0,1160 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1724 g „ 0,2248 CO<sub>2</sub> „ 0,0940 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für		Gef.	
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	I	II
C	40,00	33,96	35,55	35,56
H	6,67	5,66	6,04	6,09

I.  $d_{22^\circ}^{22^\circ} = 1,1541$ .      II.  $d_{21,5^\circ}^{21,5^\circ} = 1,1542$ .

I.  $n_D^{22^\circ} = 1,40335$ .      II.  $n_D^{21,5^\circ} = 1,39651$ .

Nach diesen Resultaten wurde das Rohprodukt durch Destillation im Vakuum gereinigt. Das Destilliergefäß wurde im Wasserbad auf 40—80° erhitzt; bei 18 mm Druck fing das Ozonid bei etwa 28° zu sieden an und ging bis 34° unter Hinterlassung einer geringen Menge eines dickflüssigen Sirups über. In der durch Äther-Kohlensäure gekühlten Vorlage verdichtete sich das Destillat zu einem farblosen, stark lichtbrechenden, bei gewöhnlicher Temperatur leicht beweglichen Öl. Zwischen Vorlage und Wasserstrahlluftpumpe war noch ein längeres Phosphorperoxydrohr eingeschaltet.

Der geringe Rückstand im Destillationskolben zeigte ebenfalls die charakteristischen Ozonideigenschaften und explodierte beim Erhitzen mit beispielloser Heftigkeit.

Die Elementaranalyse des Destillats ergab folgende Werte bei verschiedenen Darstellungen:

I. 0,1860 g gaben 0,2275 CO<sub>2</sub> und 0,1007 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1912 g „ 0,2288 CO<sub>2</sub> „ 0,1014 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für		Gef.	
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	I	II
C	40,00	33,96	33,36	32,64
H	6,67	5,66	6,06	5,93

I.  $d_{22^\circ} = 1,071$ .      II.  $d_{22^\circ} = 1,0672$ .

I.  $n_D^{22^\circ} = 1,38025$ ;  $n_a^{22^\circ} = 1,37874$ ;  $n_\gamma^{22^\circ} = 1,38018$ .

II.  $n_D^{22^\circ} = 1,37978$ ;  $n_a^{22^\circ} = 1,37778$ ;  $n_\gamma^{22^\circ} = 1,38788$ .

Bei der Ablesung des Wertes von  $n_\gamma^{22^\circ}$  in I. ist wahrscheinlich ein Versehen vorgekommen, da die violette Linie sehr undeutlich war, man kann diesem Werte in-  
folgedessen keine Bedeutung beimessen. Es soll auch

darauf verzichtet werden, hier die Molrefraktion und -dispersion zu berechnen, da diese Werte leicht zu falschen Schlüssen hinsichtlich der Konstitution führen könnten.

Aus der Übereinstimmung der Analysenresultate des destillierten und nicht destillierten Produktes scheint aber mit einiger Sicherheit hervorzugehen, daß unter den von mir bei der Ozonisation des Propylens gewählten Bedingungen ein Oxozonid  $\text{CH}_3\text{—CH—CH}_2$  entsteht. Als



die Untersuchungen über das Äthylenozonid beendet waren, versuchte ich auch das Propylen unter den dort mit Erfolg angewandten Bedingungen zu ozonisieren. Das normale Propylenozonid war aber äußerst unbeständig, es explodierte, nachdem es isoliert war, bei jeder Darstellung von selbst, so daß die Arbeiten hierüber notgedrungen aufgegeben werden mußten.

#### IV. Über die Ozonderivate des Mesityloxyds, Methylheptenons und Phorons und ihre Spaltung.

Von C. Harries und H. O. Türk.

Vor ungefähr 5 Jahren haben wir<sup>1)</sup> bereits eine Mitteilung über den gleichen Gegenstand veröffentlicht. In derselben sind eine Reihe von Fragen unerledigt geblieben, da wir vorzeitig zu der Publikation genötigt wurden, um unsere Priorität nach gewisser Richtung hin zu wahren. Erst im Winter 1908/1909 konnten wir daran gehen, die bestehenden Lücken auszufüllen.

In der zitierten Untersuchung ist gezeigt worden, daß *Mesityloxyd* bei erschöpfender Behandlung mit Ozon in ein selbstentzündliches, explosives, dickes, grünes Öl übergeht, dessen Formel zu  $(\text{CH}_3)_2\text{C—C—CO}_2\cdot\text{CH}_3$  er-



mittelt wurde. Es war also Anlagerung von 4 At. Sauer-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1630 (1905).

stoff erfolgt. Mit dem *Phoron* reagierten normalerweise nur 2 Mol. Ozon und wir erhielten das *Phorondiozonid*. Bei der Zersetzung mit Wasser ergab das *Mesitylozonidperoxyd* neben Acetonsperoxyd Methylglyoxal und das *Phorondiozonid* Mesoxaldialdehyd. Die Bildung des Mesoxaldialdehyds konnte aber noch nicht endgültig bewiesen werden, da es nicht gelang, aus den Reaktionsprodukten des Phorondiozonids mit Wasser, durch Phenylhydrazin das von Pechmann beschriebene Triphenylhydrazon des Mesoxaldialdehyds in reiner Form auszuschleiden. Der Schmelzpunkt lag etwas tiefer als von diesem Forscher seinerzeit angegeben worden war.

Bei der Wiederaufnahme der Untersuchung hat sich gezeigt, daß das *Mesityloxyd* auch ein normales, nicht selbstentzündliches Ozonid liefert, wenn man genau den Sättigungspunkt beobachtet. Ebenso verhält sich das *Methylheptanon*.

Die Spaltung der Ozonide mit Wasser verläuft komplizierter als früher angenommen wurde. Es entstehen neben Methylglyoxal und Acetonsperoxyd auch Aceton, Ameisensäure, Essigsäure und Kohlendioxyd. Hieraus erklärt es sich, warum aus Mesityloxydperozonid nur so geringe Mengen Methylglyoxal gewonnen werden können. Das Verfahren von Wohl und Lange<sup>1)</sup> zur Darstellung dieses Körpers ist ungleich besser. Das *Phoron* benötigt zur Überführung in das Diozonid außerordentlich lange Zeit, was früher nicht berücksichtigt wurde. Der Sättigungspunkt ist schwer zu erkennen. Leitet man kürzere Zeit Ozon ein, so entsteht ein *Monozonid*, welches zwar selbst nicht in reinem Zustand

---

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 41, 3612 (1908). Die Verfasser haben gefunden, daß der seinerzeit von uns für das Methylglyoxalacetal angegebene Siedep. 30° unter 10 mm Druck nicht richtig ist, sondern bei 54—55° unter 13—15 mm Druck liegt. Wir unterzogen daher unsere alte Angabe einer Nachprüfung und konnten hierbei die Befunde von Wohl und Lange bestätigen. Die erste Mitteilung war auch unter allem Vorbehalt gemacht worden.

isoliert werden konnte, dessen Existenz aber unzweifelhaft durch sehr reichliches Auftreten von Dimethylacrylsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOOH}$  unter den Zersetzungsprodukten von nicht lange genug ozonisierten Präparaten dargetan wurde.

Endlich ist es jetzt gelungen die Bildung des Mesoxalaldehyds bei der Spaltung des Diozonids des Phorons genau nachzuweisen, indem wir sein Tri-p-nitrophenylhydrazon in reinem Zustande erhielten. Auch Dibenzalacetone konnten wir auf diesem Wege zu Mesoxalaldehyd oxydieren.

#### A. Weitere Versuche über das Mesityloxyd.

Je 10 g frisch destilliertes Mesityloxyd werden mit einer Kältemischung gut gekühlt und unter Einleiten von wohlgetrocknetem Kohlendioxyd mit etwa 12 bis 14 proz. Ozon behandelt. Nach etwa 5 Stunden entfärbt eine herausgenommene Probe nicht mehr Brom-Eisessigsäurelösung, ein Zeichen, daß die Reaction beendet ist. Das Gewicht des ozonisierten Produktes beträgt 15 g, das ist der genaue von der Theorie für die Addition von 1 Mol. Ozon berechnete Wert. Das *Mesityloxydmonozonid* unterscheidet sich von dem früher beschriebenen Ozonidperoxyd dadurch, daß es dünnflüssiger und nicht so gefährlich ist. Man kann es ohne Bedenken bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahren. Mit Wasser erwärmt liefert es die Wasserstoffsuperoxydreaktion. In den meisten Solvenzien, mit Ausnahme von Petroläther, mischbar, wird es durch Wasser auch in der Kälte schnell unter Gasentwicklung zersetzt.

Die bei der Analyse dieses Präparates erhaltenen Werte zeigen, daß hier das normale Ozonid vorliegt.

0,1330 g gaben 0,2372  $\text{CO}_2$  und 0,0768  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$	Gef.
C	49,31	48,64
H	6,85	6,46

$d_{18,5^\circ}^{18,5^\circ} = 1,0754$ .  $n_D^{18,5^\circ} = 1,39409$ .  $\text{MR}_D$  gef. 32,480, ber.

34,529 für drei Äthersauerstoffatome.

*Verschiedene Versuche über die Zersetzung des normalen Mesityloxydozonids.*

1. *Mit Wasser.* 30 g Ozonid aus 20 g Mesityloxyd werden aufs 60 g Eiswasser gegossen und über Nacht am Rückflußkühler stehen gelassen. Nach 12 stündigem Stehen kann man das Reaktionsgemisch langsam im Glycerinbade auf 100° erhitzen, wobei sich schwache Gasentwicklung bemerkbar macht. Von etwa 60° fängt das bei der Spaltung entstandene Aceton zu sieden an. Ist alles in Lösung gegangen, so wird die Flüssigkeit im Vakuum eingedampft, wobei wir die Vorsicht gebrauchten, zwischen Vorlage und Pumpe ein mit flüssiger Luft gekühltes Gefäß einzuschalten. In letzterem verdichtet sich alles Aceton, etwa 10 g, das ist die quantitative Ausbeute; es entstand nur ganz wenig Aceton-superoxyd, welches sich bei der Zersetzung im Rückflußkühler abschied. Als Rückstand beim Eindampfen hinterblieb nach dem Trocknen über Phosphorpenoxyd im Vakuumexsiccator ein gelblicher Sirup, etwa 2,0 g, der aus ziemlich reinem, polymerem Methylglyoxal bestand. Nach der Berechnung sollten aber etwa 15 g Methylglyoxal erhalten werden. Nun sind in dem wäßrigen Destillat ziemlich reichliche Mengen von monomerem, mit Wasserdampf leicht flüchtigem Methylglyoxal enthalten, wie man leicht durch das schwerlösliche Methylglyoxal-osazon nachweisen kann. Bei quantitativen Bestimmungen mit Phenylhydrazin ermittelten wir aber höchstens noch 5 g des Methylglyoxals in dem wäßrigen Destillat. Es verschwanden also bei diesem Versuch immerhin etwa 8 g, deren Verlust durch die geringe Menge entweichenden Kohlendioxyds nicht erklärt werden konnte. Da sich nun in dem wäßrigen Destillat wegen der Gegenwart des Methylglyoxals die anderen dort möglicherweise vorhandenen Körper nicht genau bestimmen ließen — es gelang uns zwar durch Neutralisieren mit Calciumcarbonat und Eindampfen des Filtrats wenigstens qualitativ reich-

lich Ameisensäure und Essigsäure nachzuweisen —, so beschritten wir andere Wege, um diese Nebenprodukte der Spaltung zu fassen. Zuerst zersetzten wir das Mesityloxydozonid mit Methylalkohol durch Erwärmen. Hierbei entstanden große Mengen von Estern, besonders Ameisensäure und Essigester neben Aceton, die sich schwer trennen ließen, deshalb untersuchten wir das Verhalten des Ozonids

2. *beim Erhitzen für sich.* Diese Versuche scheiterten zuerst daran, daß sich das Mesityloxydozonid beim Erhitzen meistens unter starker Kohlendioxydentwicklung so lebhaft zersetzte, daß der Kolben zertrümmert wurde. Läßt man dagegen das Ozonid über Nacht stehen und erwärmt dann ganz allmählich in einem Glycerinbad, so entweichen nur ganz geringe Mengen Kohlendioxyd, wie quantitativ nachgewiesen werden konnte. Schließlich wird noch etwa 10 Minuten auf  $105^{\circ}$  erhitzt. Aus 15 g Mesityloxydozonid entstanden so etwa 12,2 g Reaktionsprodukt. Drei solcher Operationen wurden vereint, 46,5 g, und zusammen weiter verarbeitet.

Bei der Vakuumdestillation mit einer durch Kältemischung und einer zweiten durch Kohlensäure-Äther gekühlten Vorlage kondensierten sich in der letzteren etwa 10,5 g Aceton, die etwas Ameisensäure enthielten, Fraktion 1. In der ersten Vorlage befanden sich 21,5 g eines Liquidums, Fraktion 2. Dann wurden die Vorlagen gewechselt und nun ging von  $28-80^{\circ}$  ein dickes braunes Öl, 8 g, über, welches nach einer quantitativen Gehaltsbestimmung mit Semicarbazid 2 g Methylglyoxal enthielt. Der nicht ohne Zersetzung destillierende Rückstand betrug etwa 5 g, er enthielt noch etwa 1 g Methylglyoxal.

Fraktion 1 Siedep. etwa  $56^{\circ}$  u. gew. Druck 10,5 g (hauptsächlich Aceton).

Fraktion 2 Siedep.  $20-28^{\circ}$  bei 12 mm Druck 21,5 g.

„ 3 „  $28-80^{\circ}$  „ 12 mm „ 8 g (enthält 2 g Methylglyoxal)

Rückstand 4 . . . . . 5 g (enthält 1 g Methylglyoxal).

Von 46,5 g angewendetem Material entstanden also 45,0 g Zersetzungsprodukte.

Da die Fraktion 2 die Hauptmenge war, wurde sie einer genaueren Untersuchung unterzogen. Zu dem Zweck wurde sie zunächst bei gewöhnlichem Druck, später, als Zersetzung eintrat, im Vakuum destilliert. Wir erhielten dabei folgende Fraktionen:

Fraktion 1	Siedep.	98—100°	bei 766 mm Druck	2,5 g.
„ 2	„	100—108°	. . . . .	3 g (dunkel gefärbt).
„ 3	„	24—30°	bei 13 mm Druck	6,5 g.
„ 4	„	30—38°	. . . . .	3 g.
„ 5	„	38—40°	. . . . .	1,5 g.
Rückstand 6	. . . . .			etwa 3 g (enthält Methylglyoxal).

*Fraktion 1* ist stark sauer, reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung und Quecksilberoxyd, beim starken Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit in langen Nadeln. Aus dem Reaktionsvermögen für Quecksilberoxyd wurde festgestellt, daß etwa 60 Proz. Ameisensäure darin enthalten waren.

*Fraktion 2* besteht ebenfalls aus Ameisensäure und Essigsäure. Zur Bestimmung des Gehalts wurde 1 g dieser Fraktion mit normaler Natronlauge titriert, wobei 19,6 cm verbraucht wurden. Dann wurde ein weiteres Gramm mit überschüssigem geschlammtem Quecksilberoxyd so lange gekocht, bis keine Reduktion mehr zu beobachten war, und wieder titriert, wobei zur Neutralisation nur noch 44 cm  $\frac{1}{10}$  n-Lauge verbraucht wurden. Daraus ergibt sich ein Gehalt von 0,26 g Essigsäure und 0,7 g Ameisensäure, also für 3 g 2,1 g Ameisensäure und 0,78 g Essigsäure.

*Fraktion 3* lieferte mit essigsauerm Phenylhydrazin ein öliges Hydrazon, aber mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin ein orangefarbenes krystallinisches Kondensationsprodukt. Dasselbe krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen seidenartigen Nadeln vom Schmelzpunkt 207°. Bei der Analyse stellte sich heraus, daß

nichts anderes als das p-Nitrophenylhydrazon des Mesityloxyds vorlag. Durch einen Kontrollversuch wurde die Identität dieses Körpers mit dem direkt aus reinem Mesityloxyd erhaltenen Hydrazon bestätigt.

0,1392 g gaben 0,3166 CO<sub>2</sub> und 0,0834 H<sub>2</sub>O.

0,1428 g „ 23,7 ccm Stickgas bei 21° und 762 mm Druck.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	Gef.
C	61,80	62,03
H	6,44	6,70
N	18,02	18,89

Eine Bestimmung des Mesityloxyds in Fraktion 3 ließ sich schwer ausführen, da das Nitrophenylhydrazon nicht quantitativ ausfällt. Es scheinen aber bei der Zersetzung durch Erhitzen nicht unbedeutende Mengen von Mesityloxyd zurückgebildet zu werden, denn bei der Ozonisation wurde peinlichst darauf Rücksicht genommen, daß das Mesityloxyd quantitativ durch Ozon abgesättigt worden war. Das Mesityloxyd ließ sich ferner noch in den Fraktionen 4 und 5 mit Hilfe des Nitrophenylhydrazons in steigenden Quantitäten nachweisen. Es entsteht also bei der Zersetzung des Mesityloxydozonids durch die Hitze Aceton, etwas Acetonsuperoxyd, etwas Kohlendioxyd, viel Ameisensäure, Essigsäure, reichlich Mesityloxyd und verhältnismäßig wenig Methylglyoxal.

Bei seiner Spaltung mit Wasser bildet sich quantitativ Aceton, dann Ameisensäure, Essigsäure, etwas Wasserstoffsuperoxyd, Kohlendioxyd und Methylglyoxal. Das Auftreten von Mesityloxyd konnte hier nicht beobachtet werden.

#### B) *Weitere Versuche über das Methylheptenon.*

Vom Methylheptenon hat Langheld<sup>1)</sup> früher das Perozonid beschrieben, das normale Ozonid entsteht analog wie beim Mesityloxyd beim vorsichtigen Absättigen des Ketons ohne oder bei Gegenwart eines Lösungsmittels.

<sup>1)</sup> loc. cit.

Das im nachfolgenden beschriebene Präparat wurde in Tetrachlorkohlenstoff bereitet, weil sich ohne Lösungsmittel beim Methylheptonon der Sättigungspunkt mit der Bromentfärbungsmethode sehr schwer feststellen läßt. Das nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleibende Öl war mit Kryställchen von Acetonsuperoxyd durchsetzt, ein Zeichen, daß schon partielle Spaltung vor sich gegangen war. Deshalb wurde es in wenig Essigester aufgenommen, das Acetonsuperoxyd wurde abfiltriert und das Ozonid durch Petroläther wieder ausgefällt. Die Ausbeute betrug statt 13,8 etwa 12 g. Nach dem Trocknen im Vakuum-exsiccator über Schwefelsäure und Paraffin gab es bei der Analyse Werte, die auf ein normales Ozonid hinweisen.

0,1446 g gaben	0,2872 CO <sub>2</sub> und	0,0928 H <sub>2</sub> O.
	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Gef.
C	55,16	54,17
H	8,04	7,34

Im übrigen gleicht dieses Ozonid dem von Langheld beschriebenen Perozonid in vielen Beziehungen.

#### Quantitative Spaltung des Methylheptonozonids mit Wasser.

Eine genaue Prüfung dieses Prozesses erschien besonders deswegen erwünscht, weil das eine Spaltungsprodukt der Lävulinaldehyd ist und das Methylheptonozonid bis jetzt als das einfachste Ausgangsmaterial zur Darstellung dieses interessanten Ketonaldehyds benutzt wurde.<sup>1)</sup> Dieses Präparat wurde im Laufe der Zeit von zahlreichen Praktikanten, jedoch mit sehr wechselndem Erfolg, bereitet. Die einen erhielten aus 10 g kaum 1 g, dann 3 g, wieder andere 4—5 g Aldehyd.

Diese einander widersprechenden Resultate haben sich wenigstens teilweise aufklären lassen. Die geringste Ausbeute an Lävulinaldehyd erhält man, wenn das

<sup>1)</sup> Vgl. diese Annalen 343, 350 (1906). Ber. d. d. chem. Ges. 42, 439 (1909).

Methylheptenon ohne Lösungsmittel sehr lange ozonisiert wird. Bei 10 g Keton und 25 stündiger Einwirkung von 15 Proz. Ozon erhielten wir 12 g Ozonid. Diese gaben nach der Spaltung mit Wasser und Eindampfen der Lösung im Vakuum 1 g Acetonsuperoxyd, welches sich krystallinisch im Rückflußkühler abgesetzt hatte, und als Rückstand 8 g unreine Lävulinsäure. Als das im Vakuum abgedampfte wäßrige Destillat mit einer Kolonne fraktioniert wurde, konnten 0,8 g Aceton aufgefangen werden. Der Rückstand hiervon wurde mit essigsauerm Phenylhydrazin und etwas Chlorwasserstoffsäure versetzt; hierbei schieden sich etwa 1 g Methylphenyldihydropyridazin ab, die etwa 0,4 g Lävulinaldehyd entsprechen.

Etwas besser wurde die Ausbeute an diesem Aldehyd, wenn man das Methylheptenon ohne Lösungsmittel gerade bis zur Sättigung mit Ozon behandelte, man erhielt nachher auf gleiche Weise 2,2 g Pyridazin. Noch besser endlich wurde die Ausbeute, als das Methylheptenon, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, genau in das normale Ozonid umgewandelt wurde.

10 g Methylheptenon lieferten so 12 g Ozonid, welche bei der Spaltung mit Wasser 0,4 g Acetonsuperoxyd, 1,2 g Aceton, 3,5 g Methylphenyldihydropyridazin und 5,5 g Lävulinsäure ergaben. Diese Lävulinsäure war aber nicht rein, sondern reagierte sehr stark auf Jodkalium unter Jodabscheidung, ein Zeichen, daß darin ein peroxydartiges Produkt enthalten war. Zur Isolierung desselben wurde die wäßrige Lösung mit gefällttem Calciumcarbonat neutralisiert, das Filtrat im Vakuum konzentriert und ausgeäthert. Es hinterblieb ein gelbes Öl, welches Peroxydeigenschaften zeigte. Dieses Öl konnte selbst nicht in analysenreinen Zustand gebracht werden, es lieferte aber mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat ein leicht lösliches Semicarbazon vom Schmelzp. 180—182°. Dasselbe scheint identisch mit dem Disemicarbazon<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Harries u. Boegemann, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 442 (1909).

des Lävulinaldehyds zu sein. Es bilden sich also bei der Spaltung des Methylheptenons wechselnde Mengen eines Peroxyds des Lävulinaldehyds, wodurch die widersprechenden Angaben der einzelnen Bearbeiter dieses Präparates Erklärung finden. Wie schon mehrfach hervorgehoben, hat man es nicht in der Hand, diese Peroxydbildung zu verhindern, es spielen wahrscheinlich bei ihrer Entstehung katalytische Prozesse eine Rolle.

C) *Weitere Versuche über das Phoron.*

Wie in der Einleitung schon bemerkt wurde, kann man aus dem Verhalten bei der Spaltung des ozonisierten Phorons mit Wasser deutlich zwei Ozonisationsphasen unterscheiden. Bei unvollkommener Behandlung mit Ozon bildet sich anscheinend das Monozonid und erst bei sehr lang andauerndem Einleiten von starkem (15 Proz. Ozon) das früher beschriebene Diozonid.<sup>1)</sup> Da der Sättigungspunkt des Phorons mit Ozon nach der Bromentfärbungsmethode wegen der grüngelben Farbe seiner Lösungen nur schwierig zu erkennen ist, so ist es mehrfach vorgekommen, daß sich beim Nacharbeiten dieses Präparates andere Resultate ergaben, als seinerzeit mitgeteilt wurden.

*Unvollkommene Ozonisation des Phorons.*

Wenn das Phoron in Chloroformlösung nur etwa 1 Stunde pro Gramm mit starkem Ozon behandelt wird, so bleibt beim Eindampfen im Vakuum bei 20° Heißbadtemperatur ein gelbes Öl zurück, welches zwar im allgemeinen die früher schon geschilderten Eigenschaften des Phoronozonids besitzt, sich aber beim Zersetzen mit Eiswasser nicht klar auflöst. Auch nach 12 stündigem Schütteln auf der Maschine konnte keine vollständige Lösung bewirkt werden. Es schied sich ein dickes Öl ab, das beim Abkühlen krystallinisch erstarrte. Beim

---

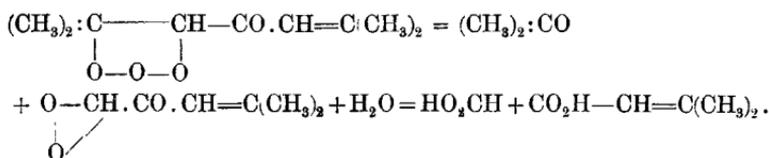
<sup>1)</sup> Harries u. Türk, a. a. O.

Abdampfen der wäßrigen Lösung im Vakuum ließen sich noch weitere Mengen dieses Körpers isolieren. Derselbe krystallisiert aus Essigester in langen Nadeln vom Schmelzpt. 69—70°, sein Siedepunkt liegt bei 199° unter gewöhnlichem Druck. Nach diesen Eigenschaften und den Resultaten der Analyse liegt *Dimethylacrylsäure* vor. Die Ausbeute betrug reichlich 30 Proz vom angewandten Phoron.

0,1262 g gaben 0,2772 CO<sub>2</sub> und 0,0984 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	60,00	59,90
H	8,00	7,88

Die Entstehung der Dimethylacrylsäure ist so zu erklären, daß das Phoron nur ein Molekül Ozon aufgenommen hat, bei der Spaltung bildet sich zuerst ein Peroxyd, das mit Wasser in Ameisensäure und die genannte Säure zerfällt.



Acetonsuperoxyd wurde dann auch nur in ganz geringer Menge aufgefunden.

Beim weiteren Eindampfen der wäßrigen Lösung, von der die Dimethylacrylsäure abgetrennt war, hinterblieb ein dicker, brauner, öliges Rückstand, der nicht unbeträchtliche Mengen Oxalsäure und aldehydische, die Fehlingsche Flüssigkeit stark reduzierende Substanzen enthält. Augenscheinlich verläuft die Zersetzung des unvollkommen ozonisierten Phorons, in dem sicher auch das Diozonid vorhanden ist, ziemlich kompliziert, infolgedessen wurde die Untersuchung nach dieser Richtung hin aufgegeben.

#### *Erschöpfende Ozonisation des Phorons.*

Je 10 g umkrystallisiertes Phoron werden in 50 g Chloroform mit starkem Ozon mindestens 14 Stunden be-

handelt, darauf wird im Vakuum bei 20° Badtemperatur das Chloroform vorsichtig abgedampft. Der gelbe, dick-ölige, sehr explosive Rückstand betrug aus 22 g Phoron 28,5 g, während sich für völlige Absättigung durch 2 Mol. Ozon 30 g berechnen. Dieselbe Ausbeute wurde bei mehreren Operationen erhalten; es scheint schon beim Abdestillieren des Chloroforms eine Zersetzung vor sich zu gehen, da sich hierbei ein eigentümliches Schäumen beobachten läßt.

Die Spaltung durch Wasser verlief insofern etwas anders als früher geschildert, als diesmal nicht die quantitative Abscheidung von Acetonsuperoxyd nachgewiesen werden konnte. Es ließen sich nur etwa 2 g davon abfiltrieren. Dagegen löste sich das Ozonid vollkommen klar im Wasser auf, bis auf das erwähnte Acetonsuperoxyd, und durch Fraktionieren dieser wäßrigen Lösung mit einer fünfkugeligen Kolonne konnten etwa 7 g reines Aceton herausdestilliert werden. Theoretisch berechnen sich etwa 14 g aus 28,5 g Ozonid. Der Kolbeninhalt färbt sich beim Erhitzen stark gelb, was früher ebenfalls nicht beobachtet wurde. Durch Ausschütteln mit Äther konnte man aber das gelbgefärbte Produkt entfernen (der Äther hinterläßt beim Abdunsten eine geringe Menge eines braunen Öles). Die wäßrige Lösung wurde dann im Vakuum eingedampft, es hinterblieb ein dickes gelbes Öl, 6,2 g; welches den polymeren Mesoxaldialdehyd, aber auch etwas Oxalsäure, wahrscheinlich von einer weitergehenden Spaltung herrührend, enthielt. Mesoxalsäure konnte dagegen nicht nachgewiesen werden. Das wäßrige Destillat reagierte stark sauer, es waren darin Fettsäuren, daneben aber nicht unbeträchtliche Mengen des mit Wasserdampf flüchtigen monomeren Mesoxaldialdehyds vorhanden. Beide Anteile, sowohl Rückstand wie wäßriges Destillat, reduzieren Fehling'sche Flüssigkeit stark in der Kälte und geben mit essigsaurem Phenylhydrazin und salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin sofort sehr reichlich ausfallende krystalli-

nische oder flockige Niederschläge. Auch diesmal ließ sich der Niederschlag mit essigsauerm Phenylhydrazin auch bei häufigem Umkrystallisieren nicht rein erhalten. Dagegen wurde beobachtet, daß das Tris-*p*-nitrophenylhydrazon des Mesoxaldialdehyds verhältnismäßig einfach zu isolieren ist. Man benutzt hierzu am besten die wäßrigen Destillate, erhitzt sie auf dem Wasserbade, fügt eine heiße Auflösung von *p*-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat in Wasser hinzu, welche dieses Reagens im Überschuß enthält, und kocht noch 2 Stunden weiter. Es fällt schon in der Hitze ein intensiv rotgefärbter Körper aus, der noch heiß abgesaugt wird, wodurch man ihn von anderen Beimengungen, die erst beim Erkalten herauskommen, trennt. Der getrocknete Niederschlag wird zweimal aus viel heißem Eisessig umkrystallisiert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Man erhält feine, purpurfarbene Nadeln, die bei 297° unter Zersetzung schmelzen; vorher ist ein Sintern der Substanz zu bemerken.

Die Analyse ergab Werte, die auf das *Tris-p-nitrophenylhydrazon* stimmen; zum Vergleich wurde aus dem Diisonitrosoaceton durch Erhitzen mit *p*-Nitrophenylhydrazin ein Trisphenylhydrazon des Mesoxaldialdehyds bereitet, welches sich mit dem beschriebenen als identisch erwies.

0,2262 g gaben 0,4316 CO<sub>2</sub> und 0,0834 H<sub>2</sub>O.

0,1030 g „ 24,3 ccm Stickgas bei 25° und 748,5 mm Druck.

	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> O <sub>6</sub> N <sub>9</sub>	Gef.
C	51,32	52,04
H	3,46	4,10
N	25,66	25,66

Wenn man das Nitrophenylhydrazon in der Kälte fällt, so erhält man gelbe Produkte von wechselndem Schmelzpunkt, unter denen jedenfalls das Bisnitrophenylhydrazon des Mesoxalaldehyds vorwiegt. Indessen gelang es uns nicht, dasselbe in reinem Zustand abzuscheiden. Erst beim Erhitzen mit überschüssigem Nitrophenylhydrazin gelangten wir zu eindeutigen Resultaten, die

den endgültigen Beweis dafür erbrachten, daß der Mesoxaldialdehyd bei der Spaltung des Phorondiozonids in größerer Menge entsteht.

Zu bemerken ist noch, daß Versuche, aus dem polymeren *Mesoxalaldehyd*, der als Rückstand beim Eindampfen der wäßrigen Lösung von der Zersetzung des Phorondiozonids hinterbleibt, durch Destillation mit Phosphor-pentoxyd seine monomere Form zu gewinnen, nicht zu den gewünschten Resultaten wie beim Glyoxal<sup>1)</sup> geführt haben. Die ganze Masse zersetzt sich alsbald unter Schwarzfärbung und Gasentwicklung. Es ist aber zu erhoffen, daß es noch auf anderem Wege gelingt, diesen hochinteressanten Ketondialdehyd in seiner monomeren Form zu bereiten.

d) *Mesoxaldialdehyd aus Dibenzalaceton.*

Je 5 g getrocknetes Dibenzalaceton werden in 30 g Chloroform so lange ozonisiert, bis die gelbgrüne Farbe vollständig verschwunden ist, da die Bromentfärbungsprobe hier versagt. Es ist pro Gramm mindestens 1½ Stunde dazu nötig. Dann wird das Chloroform bei etwa 20° Badtemperatur vorsichtig im Vakuum abgedampft. Sowie man hierbei eine beginnende Zersetzung beobachtet, muß der Destillationskolben sofort in eine bereit gehaltene starke Kältemischung gestellt werden, da sich diese Zersetzung so steigern kann, daß eine heftige Explosion eintritt. Nach dem Entfernen des Chloroforms hinterbleibt ein dickes gelbes Öl, welches nur bei niedriger Temperatur beständig ist und häufig bereits bei Zimmertemperatur explodiert. Man fügt infolgedessen gleich zum Rückstand die doppelte Menge Eiswasser und erwärmt langsam auf dem Wasserbade. Beim Abkühlen scheidet sich dann ein Öl ab, welches teilweise erstarrt, — Benzaldehyd und Benzoesäure. — Durch dreimal wiederholtes Ausschütteln mit Äther

---

<sup>1)</sup> Harries und Temme, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 167 (1907).

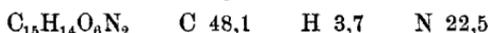
lassen sich diese beiden Spaltungsprodukte quantitativ entfernen. Beim Einengen der wäßrigen Flüssigkeit gewinnt man von 10 g Dibenzalaceton etwa 1 g polymeren Mesoxaldialdehyd, der aber häufig noch andere Bestandtheile z. B. Oxalsäure enthalten kann. Die theoretische Ausbeute würde 3 g betragen.

Der Sirup ergibt beim Erhitzen mit p-Nitrophenylhydrazin sofort das purpurfarbene Trishydrazon vom Schmelzp. 297°. Dagegen verhält sich der wäßrige Vorlauf verschieden von dem auf gleiche Weise aus Phoron bereiteten. Mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin läßt sich ein brauner aus Alkohol in schönen Blättchen vom Schmelzp. 178° krystallisierender Körper isolieren, der sich auch beim Kochen mit überschüssigem Nitrophenylhydrazin nicht veränderte.

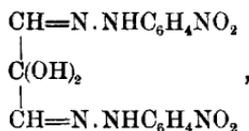
Bei der Analyse werden folgende Werte erhalten:

I.	0,1246 g	gaben	0,2202 CO <sub>2</sub>	und	0,0497 H <sub>2</sub> O.
II.	0,1510 g	„	0,2596 CO <sub>2</sub>	„	0,0580 H <sub>2</sub> O.
III.	0,1068 g	„	21,5 ccm Stickgas	bei 23° u. 767,2 mm Druck.	
Gef.	I.	C	47,08	H	4,35
		N	22,89		
	II.	C	46,89	H	4,29
		N	—		

Daraus berechnet sich ungefähr die Formel



Diese Bruttoformel entspräche einem Hydrat des *Bis-p-nitrophenylhydrazons*



doch ist damit noch nicht bewiesen, daß diese Substanz wirklich vorliegt.

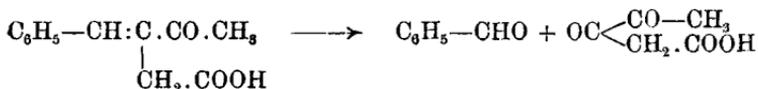
## V. Über die Oxydation der $\beta$ -Benzallävulinsäure durch Ozon.

Von Karl Kircher.

In einer kurzen Mitteilung habe ich früher angegeben<sup>1)</sup>, daß bei der Zerlegung des Ozonderivates der

<sup>1)</sup> Harries u. Kircher, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1651 (1907).

$\beta$ -Benzallävulinsäure mit Wasser Benzoesäure, Benzaldehyd und *Diacetylcarbonsäure* entstehen.



Die Benzoesäure und den Benzaldehyd kann man dem Reaktionsgemisch durch Ausschütteln mit Äther entziehen, in der wäßrigen Lösung bleibt die *Diacetylcarbonsäure* zurück, die beim Eindampfen im Vakuum als gelbliches dickes Öl gewonnen wird. Ich habe als besonders charakteristisch das Kupfersalz und das Bisphenylhydrazon vom Schmelzp. 175° beschrieben. Die Angabe, daß die freie Säure relativ beständig sei und auch bei längerem Kochen mit Wasser nicht zersetzt werde, hat sich bei wiederholten Darstellungen als irrtümlich herausgestellt. Vielmehr zerfällt sie teilweise sogar beim Eindampfen ihrer wäßrigen Lösung im Vakuum. Mit Hilfe des Bisphenylhydrazons hat sich dieses Verhalten quantitativ bestimmen lassen. Dabei ist allerdings die Voraussetzung gemacht worden, daß sich die Säure quantitativ mit essigsauerm Phenylhydrazin umsetzt und als Bishydrazon zur Abscheidung gelangt.

Man ozonisiert 10 g Benzallävulinsäure in Chloroformlösung, verdampft das Chloroform im Vakuum und spaltet das zurückbleibende Öl mit Wasser. Nachdem die Benzoesäure bzw. der Benzaldehyd entfernt waren, hinterblieb eine wenig gefärbte wäßrige Flüssigkeit, die in drei gleiche Portionen geteilt wurde.

Die *erste* wurde sofort mit essigsauerm Phenylhydrazin versetzt, es fiel das Bisphenylhydrazon aus, welches getrocknet und gewogen 3,7 g betrug. Dies entspricht 1,6 g Diacetylcarbonsäure. Da nun der dritte Teil der Lösung angewendet worden war, sind also 4,8 g Diacetylcarbonsäure aus 10 g Benzallävulinsäure statt theoretisch 6,3 g entstanden.

Die *zweite* Probe blieb 24 Stunden lang bei Zimmer-temperatur stehen, danach wurden 3,4 g Bisphenylhydrazon

erhalten. Es war also nur ein geringer Verlust zu konstatieren.

Die *dritte* blieb 10 Tage stehen. Hier wurden nur noch 1,8 g Bisphenylhydrazon gewonnen. In ähnlicher Weise vermindert sich auch die Ausbeute an Hydrazon bei kürzerem oder längerem Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade. Demgemäß ist das Öl, welches beim Abdampfen der wäßrigen Lösung im Vakuum zurückbleibt, keine reine Diacetylcarbonsäure, sondern ein Gemisch von dieser mit wechselnden Mengen einer anderen Säure, die durch ihren Zerfall entsteht.

Es war deshalb von Wichtigkeit zu erfahren, wie dieser Zerfall vor sich geht. Zuerst wurde versucht, aus der öligen Säure, wie sie durch Eindampfen der wäßrigen Lösung im Vakuum direkt erhalten wird, durch trockne Destillation Kohlendioxyd abzuspalten und daraus Diacetyl zu gewinnen. Man sollte annehmen, daß dieser Vorgang sich sehr leicht vollziehen würde:



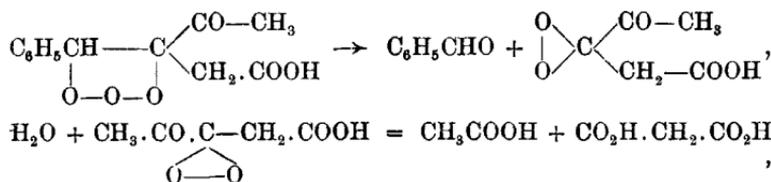
Die grünen Dämpfe des Diacetyls konnten aber nicht beobachtet werden, das Destillat bestand hauptsächlich aus Essigsäure. Hiernach untersuchte ich die ölige Säure selbst und fand, daß man daraus durch Auflösen in Essigester und Fällen mit Petroläther eine schön krystallisierende Verbindung abscheiden kann, welche kein Phenylhydrazon mehr liefert, dagegen ein schwer lösliches Calciumsalz auf Zusatz von Calciumchlorid und Ammoniak abscheidet. Die Ausbeute an dieser krystallisierten Säure beträgt aus 15 g Rohprodukt etwa 5 g. Bei nochmaligem Umkrystallisieren schmolz die Säure bei 130—131° und erwies sich durch Zusammensetzung, Basizität, Molekulargröße als Malonsäure. Hierbei ist zu bemerken, daß in der noch nicht eingedampften wäßrigen Lösung keine Spur von Malonsäure mittelst Calciumchlorids nachgewiesen werden konnte. Sie entsteht erst allmählich beim Konzentrieren der wäßrigen Lösung im Vakuum, das Destillat enthält Essigsäure. Der Zerfall der Di-

acetylcarbonsäure in Malonsäure und Essigsäure ist recht merkwürdig, den man nur erklären kann, wenn man annimmt, daß die oft erwähnte Peroxydbildung eine Rolle dabei spielt.

Die Diacetylcarbonsäure kann nämlich mit Wasser eigentlich nur Malonsäure und Acetaldehyd ergeben, weil 1 Atom Sauerstoff zur Bildung der Essigsäure fehlt.



Trotz verschiedener in dieser Richtung hin unternommener Versuche ließ sich aber das Auftreten von Acetaldehyd beim Eindampfen oder Erhitzen der wäßrigen Diacetylcarbonsäurelösung nicht konstatieren. Wenn nun Essigsäure statt Acetaldehyd hierbei entsteht, so ist wahrscheinlich in der Lösung ein Peroxyd vorhanden, welches gemäß der folgenden Gleichung zerfällt:



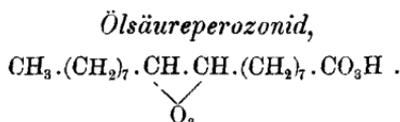
Merkwürdig ist dann aber, daß dieses Peroxyd mit essigsauerm Phenylhydrazin das Bisphenylhydrazon glatt und ohne Oxydationserscheinung liefert. In anderen Fällen wirken nämlich die Peroxyde direkt verschmierend d. h. oxydierend auf Phenylhydrazin ein. Es sei daran erinnert, daß Diacetyl selbst durch Wasserstoffsuperoxyd in analoger Weise in Essigsäure zerfällt.

In der ersten Mitteilung hatte ich einen *Äthylester* der *Diacetylcarbonsäure* vom Siedep. 79—80,5° unter 10 mm Druck beschrieben, der durch direkte Veresterung des beim Eindampfen der wäßrigen Lösung entstehenden Rohöles bereitet war. Derselbe lieferte auch ein Phenylhydrazon, aber nicht in guter Ausbeute. Da nun in dem Rohöl Malonsäure enthalten ist, so muß dieser Ester ebenfalls ein Gemisch von Malonester und Diacetylcarbonsäureester sein. Durch die Elementaranalyse kann



die Einwirkung des Ozons auf Ölsäure<sup>1)</sup> Sie enthält einige nähere Angaben über das Ölsäureperozonid und das noch höher ozonisierte Ölsäureüberperozonid mit 5 angelagerten Sauerstoffatomen, sodann über die bei der Spaltung entstehenden Peroxyde, schließlich über einige Derivate des Halbaldehyds der Azelainsäure. Letzterer hat an allgemeinem Interesse dadurch gewonnen, daß er bei fast allen höheren ungesättigten Fettsäuren als Zersetzungsprodukt der Ozonide nachgewiesen werden kann.

Das *normale Ölsäureozonid* entsteht immer, wenn man den Sättigungsgrad beim Ozonisieren der Ölsäure in Lösung durch Probennehmen mit Bromeisessig genau einhält; es ist gleichgültig, ob man hierbei 0,5 Proz. oder 18 Proz. Ozon anwendet. Sowie man aber die Sättigungsgrenze überschreitet, bildet sich sofort das Perozonid. Dieses ist dann auch viel früher aufgefunden worden<sup>2)</sup> als das normale Ozonid.<sup>3)</sup> An dieser Stelle seien noch einige Konstanten des ersteren mitgeteilt.



Das Perozonid ist etwas dickflüssiger als das normale Ozonid, in das es sich durch Schütteln mit Natriumdicarbonat und Wasser verwandeln läßt. In chemischer Beziehung verhält es sich dem normalen Ozonid vollkommen gleich. Zur Kontrolle wurde die Substanz durch Ozonisieren in Eisessig (II) und in Tetrachlorkohlenstoff (I) (pro Gramm 1 Stunde Einleiten von 10—12 Proz. Ozon) bereitet, im Vakuumexsiccator getrocknet und analysiert.

- I. 0,2439 g gaben 0,5621 CO<sub>2</sub> und 0,2168 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,4062 g „ 0,9318 CO<sub>2</sub> „ 0,3563 H<sub>2</sub>O.

<sup>1)</sup> Harries, mitbearbeitet von W. Franck, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 446 (1909).

<sup>2)</sup> Harries u. Thieme, diese Annalen **343**, 354 (1906).

<sup>3)</sup> Harries u. Thieme, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2844 (1906).

	Ber. für	Gef.	
	$C_{18}H_{34}O_6$	I	II
C	62,38	62,85	62,56
H	9,89	9,94	9,81

Molegewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode im Beckmannschen Apparat:

Subst. 0,1626 g, Eisessig 37,045 g  $\Delta$  0,062.

Molegewicht: Ber. 346,26. Gef. 347,6.

1. besaß  $d_{22,5}^{22,5} = 1,049$ .

$n_D^{22,5} = 1,47113$ ;  $n_\alpha^{22,5} = 1,46967$ ;  $n_\gamma^{22,5} = 1,48127$ .

*Ölsäureüberperozonid*,  $C_{18}H_{34}O_7$ .

Die Ölsäure geht bei sehr langem Behandeln mit 10 Proz. Ozon, etwa 3 stündigem Einleiten pro 1 g Ölsäure, noch in ein drittes Ozonid über, welches in chemischer Beziehung den schon beschriebenen Ozoniden völlig gleicht, in physikalischer aber von ihnen verschieden ist. Wenn man sehr starkes Ozon anwendet, so wird es schon bei kürzerer Einwirkungsdauer erhalten. Ich ozonisierte 5 g Ölsäure, die in 15 cm Eisessig gelöst waren, 4 Stunden mit 16—18 Proz. Ozon, destillierte den Eisessig im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur ab und trocknete den Rückstand im Vakuum über festem Kali und konz. Schwefelsäure. Das sehr zähflüssige farblose Produkt zeigt trotz seiner Mehraufnahme von Sauerstoff keine erhebliche Explosivität und zerfällt sehr leicht beim Erwärmen mit Wasser in dieselben Spaltungsprodukte, die auch aus den anderen Ozoniden erhalten werden.

0,1613 g gaben 0,3508  $CO_2$  und 0,1318  $H_2O$ .

	Ber. für $C_{18}H_{34}O_7$	Gef.
C	59,63	59,31
H	9,45	9,14

$d_{22}^{22} = 1,079$ ;  $n_D^{22} = 1,46817$ ;  $n_\alpha^{22} = 1,46373$ ;

$n_\gamma^{22} = 1,47684$ .

Man könnte nun auf den Gedanken kommen, daß das  $O_4$ -Ozonid (Perozonid) kein einheitliches Individuum

sei, sondern ein Gemisch von normalem Ozonid und Überperozonid. Vergleicht man aber die Brechungsindizes bzw. die Brechungswinkel der drei Substanzen, so findet man, daß das normale Ozonid die höchsten Zahlen aufweist, dann erfolgt zum Perozonid ein starker Abfall und beim Überperozonid wieder ein Steigen.

$$O_3 = i_d 20,5^\circ = 44^\circ, 35'; \quad i_c = 43^\circ, 55'; \quad i_g' = 47^\circ, 0';$$

$$O_4 = i_d 22,5^\circ = 43^\circ, 5'; \quad i_c = 42^\circ, 35'; \quad i_g' = 45^\circ, 40';$$

$$O_5 = i_d 22^\circ = 43^\circ, 35'; \quad i_c = 43^\circ, 25'; \quad i_g' = 46^\circ, 25';$$

$$O_3 = d \frac{20,5^\circ}{20,5^\circ} = 1,0281; \quad O_4 = d \frac{22,5^\circ}{22,5^\circ} = 1,049;$$

$$O_5 = d \frac{22^\circ}{22^\circ} = 1,079.$$

Trägt man diese Werte in ein Koordinatensystem ein, wie es die folgende Tabelle zeigt, so erhält man Kurven, die für das Perozonid Knickpunkte zeigen.

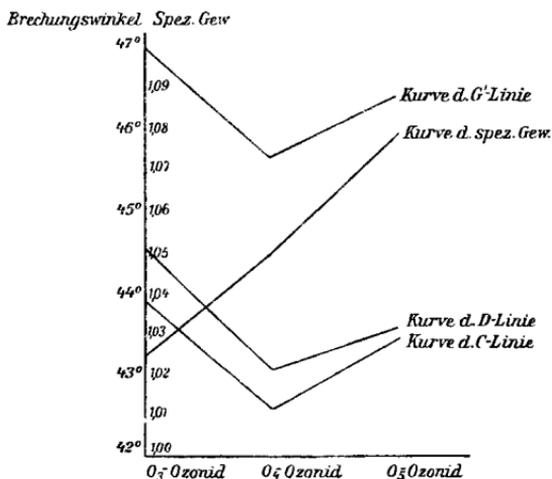


Fig. 3.

Danach würde dieses letztere als ein selbständiges Individuum und kein Gemisch anzusehen sein. Auch bei den spez. Gewichten ergibt sich beim Perozonid ein Knickpunkt.

*Normales Elaidinsäureozonid.*

Von Harries und Thieme<sup>1)</sup> ist das Elaidinsäureperozonid beschrieben worden, es erübrigte sich noch, das normale Ozonid dieser Säure zu bereiten. Dasselbe wurde genau wie das n-Ölsäureozonid beim Einleiten eines 10 prozentigen Ozonstroms in eine Elaidinsäureeissiglösung unter genauer Einhaltung des Sättigungspunktes gewonnen. Es bildet ein farbloses Liquidum, welches sich vom normalen Ölsäureozonid in nichts unterscheidet. Ob es damit identisch ist oder nicht, läßt sich ohne weiteres nicht beurteilen.

0,2157 g gaben 0,5015 CO<sub>2</sub> und 0,1958 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>6</sub>	Gef.
C	65,45	63,41
H	10,30	10,15

$d_{20}^{20} = 1,027.$

$n_D^{20} = 1,46171; n_a^{20} = 1,45925; n_D^{22} = 1,47192.$

Moldispersion: Ber. 89,609. Gef. 88,37.

(Unter Einsetzung des Wertes für 3 Äthersauerstoffatome).

*Umwandlungen des Ölsäureozonids.*

*Spaltung mit Eisessig.* In der ersten Abhandlung<sup>2)</sup> ist kurz erwähnt worden, daß sich das Ölsäureozonid statt mit Wasser auch mit Eisessig zersetzen läßt, und daß hierbei dieselben Spaltungsprodukte gewonnen werden. Diese Angabe bedarf insofern einer Korrektur, als sich gezeigt hat, daß bei der Anwendung von Eisessig wesentlich mehr Peroxyde als bei derjenigen von Wasser entstehen.

12 g Ölsäureozonid, in der doppelten Menge Eisessig gelöst, wurden eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei findet eine lebhafte Gasentwicklung statt. Wenn dieselbe nachläßt, kann man konstatieren, daß eine herausgenommene Probe eine angesäuerte Jodkaliumlösung nur noch langsam oxydiert. Danach wird

<sup>1)</sup> Diese Annalen **343**, 354 (1905).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 453 (1909).

die Reaktionsmasse bei möglichst niedriger Temperatur im Vakuum destilliert. Zuerst siedet der Eisessig über, der aber später nicht unbedeutende Mengen von Nonylaldehyd mitreißt. Dann steigt die Temperatur auf etwa 80°, wo im Intervall bis 105° ein Gemisch von Nonylaldehyd und seinem Peroxyd übergeht; von 120—145° siedet fast reine Nonylsäure, im Rückstand bleiben Azelainsäurehalbaldehyd und Azelainsäure. Diesen kann man in Äther mit festem Natriumbicarbonat und Wasser behandeln. Hierbei werden die Azelainsäure und das Peroxyd des Halbaldehyds vom Wasser als Natriumsalze aufgenommen, während der größte Teil des Halbaldehyds selbst im Äther zurückbleibt. Man kann übrigens auch so verfahren, daß man die Eisessiglösung direkt vor der Destillation mit Wasser verdünnt und dann mit Äther und festem Natriumbicarbonat behandelt. Hierdurch wird der Eisessig besser von dem Nonylaldehyd getrennt.

Nach dieser Methode erhielt ich aus 12 g Ozonid: 3,4 g Azelainsäure (peroxydhaltig), 2,5 g Azelainsäurehalbaldehyd, 2,9 g Nonylsäure, 1,8 g Nonylaldehyd (peroxydhaltig), in Summa 10,6 g = 88,3 Proz.

*Spaltung mit Ameisensäure.* Bei der Zersetzung des Ölsäureozonids mit Eisessig erhält man nicht unwesentlich bessere Ausbeuten an Aldehyden, wie bei der mit Wasser, indessen sind dieselben meist stark peroxydhaltig. Es wurde deshalb der Versuch gemacht, den Gehalt an Peroxyd durch Zusatz eines Reduktionsmittels herabzusetzen, bzw. zu entfernen. Zu diesem Zwecke studierte ich das Verhalten des Ozonids gegen wasserfreie Ameisensäure in der Annahme, daß die Peroxyde sie zu Kohlensäure oxydieren würden. Es stellte sich aber heraus, daß das Ozonid in Ameisensäure nicht löslich ist. Infolgedessen wurde der Eisessiglösung etwas Ameisensäure zugesetzt.

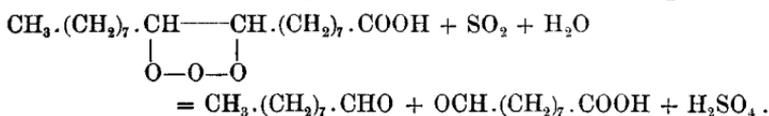
40 g Ölsäureozonid wurden in 90 g Eisessig und 10 g wasserfreier Ameisensäure gelöst und 20 Minuten auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Die

Reaktion verlief genau wie vorher beschrieben. Ebenso wurde das Reaktionsprodukt wie vorher verarbeitet. Man erhielt: 12,3 g Azelainhalbaldehyd, 6,8 g Azelainsäure, 7,9 g Nonylaldehyd, 8,2 g Nonylsäure, in Summa 35,2 g = 88 Proz.

Es entsteht also nach diesem Verfahren beinahe doppelt so viel Nonylaldehyd und Halbaldehyd wie bei der Spaltung mit Wasser.<sup>1)</sup>

*Reduktion mit schwefliger Säure.* Wie schon in den erwähnten Abhandlungen angegeben wurde, wird eine ätherische Lösung des Ölsäureozonids durch Schwefeldioxyd unter starker Wärmeentwicklung reduziert. Um die Reaktion zu mäßigen, schlug ich folgendes Verfahren ein:

Das Ölsäureozonid wurde in wenig Äther aufgenommen, bei 0° mit einer feuchten ätherischen Lösung von Schwefeldioxyd vorsichtig vermischt und über Nacht unter guter Kühlung stehen gelassen. Es bildeten sich zwei Schichten; die obere ätherische wurde von der unteren — im wesentlichen Schwefelsäure — abgegossen, der Äther und das SO<sub>2</sub> verdunstet, und der Rückstand in der früher erwähnten Weise verarbeitet. Hierbei zeigte es sich, daß das Ozonid genau die gleiche Zersetzung bei der Reduktion erlitten hatte, wie beim Erhitzen mit Wasser oder Eisessig. Es wurden dieselben Quantitäten an Aldehyden und Säuren gefunden. Die Reduktion verläuft also in der Hauptsache nach der Gleichung:



Um zu beweisen, daß die Reduktion in der Tat in dieser Richtung verläuft, mußte die Schwefelsäure quantitativ bestimmt werden. Hierzu wurde wie vorher verfahren und die gebildete Schwefelsäure durch mehrfaches Ausschütteln der ätherischen Lösung isoliert und mit Bariumchlorid gefällt.

<sup>1)</sup> Harries u. Türk, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3732 (1900).

Angewandte Menge Ozonid 2,5214 g. Bariumsulfat: Gef. 1,4665 g. Ber. 1,748 g.

Hiernach wurden 82,2 Proz. des aktiven Sauerstoffs zur Oxydation des Schwefeldioxyds verwendet. Die ätherische Lösung zeigte noch eine schwache Peroxydreaktion. Die schweflige Säure hatte also die Peroxyde nicht vollständig zu reduzieren vermocht.

*Reduktion mit Aluminiumamalgam.*

Schon früher<sup>1)</sup> ist mitgeteilt worden, daß die Ozonide durch Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung reduziert werden, daß hierbei aber nicht die den Aldehyden zugehörigen Alkohole, sondern die Aldehyde selbst bzw. ihre Säuren entstehen, wenn man nicht einen sehr großen Überschuß des Reduktionsmittels anwendet. Die Reduktion verläuft also auch hier ganz ähnlich wie bei derjenigen durch Schwefeldioxyd.

8,2 g Ölsäureozonid wurden in feucht ätherischer Lösung mit etwa 50 g frisch vorbereitetem Aluminiumamalgam behandelt. Nach Verlauf von 24 Stunden wurde der Aluminiumhydroxydschlamm abfiltriert und die ätherische Lösung direkt nach bekanntem Verfahren mit festem Natriumbicarbonat und Wasser zur Entfernung der stark sauren Bestandteile geschüttelt. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieben die aldehydischen Bestandteile und die Nonylsäure. Ein Teil Azelainsäure (0,8 g) fand sich im Aluminiumschlamm als Salz gebunden. Durch Ansäuern mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Aufnehmen mit Äther konnte sie isoliert werden.

Es wurden im ganzen erhalten: 1,8 g Azelainsäure, 1,2 g Halbaldehyd (peroxydhaltig), 1,5 g Nonylaldehyd (peroxydhaltig), 0,7 g Nonylsäure, 1,5 g hochsiedender Rückstand, in Summa 6,7 g = 86 Proz.

Die Bildung von Alkoholen konnte bei dieser Versuchsanordnung nur in ganz unbedeutender Menge beobachtet werden.

---

<sup>1)</sup> Harries, diese Annalen 343, 324 (1906).

Über die Zersetzungsprodukte des Ölsäureozonids.

Nonylaldehydperoxyd,  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ | \\ \diagdown \end{matrix}$ . Diese Ver-

bindung ist schon früher<sup>1)</sup> beschrieben worden, hier sei noch folgendes über ihre Eigenschaften nachgetragen. Sie scheidet sich krystallinisch aus der Fraktion ab, welche bei 80—105° siedet, besonders reichlich wurde ihre Bildung bei der Zersetzung des Ölsäureozonids mit Eisessig beobachtet. Sie läßt sich durch Abpressen vom Aldehyd befreien und wird durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Petroläther in rein weißen, schönen glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 72° erhalten. Das Peroxyd löst sich im kalten Wasser nicht, von heißem wird es zersetzt, organische Lösungsmittel nehmen es leicht auf, Alkalien lagern es in die Salze der Säure um. Sein Siedepunkt liegt ungefähr bei 80—90° unter 13 mm Druck, zwischen dem des Nonylaldehyds und der Nonylsäure.

Die Resultate der Elementaranalyse sind bereits mitgeteilt worden.

Beim Kochen mit angesäuerter Jodkaliumlösung scheidet das Peroxyd Jod aus.

0,0311 g verbrauchten 1,93  $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung.

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	Gef.
Aktiv. Sauerstoff	10,12	4,95

Es wurden also nur 50 Proz. des theoretischen Gehalts an aktivem Sauerstoff ermittelt; dies hat seine Ursache darin, daß beim Kochen der Substanz mit der wäßrigen Jodkaliumlösung etwa die Hälfte in die isomere Säure umgelagert wird.

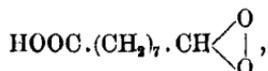
Nach dem Siedepunkt zu urteilen, besitzt das Peroxyd die einfache Molekulargröße. Diese Annahme wurde bestätigt durch eine Bestimmung derselben nach der kryoskopischen Methode.

Erhitzt man das Peroxyd mit Nonylaldehyd zusammen

<sup>1)</sup> Harries und Franck, a. a. O.

im Reagensglas zum Sieden, so verschwindet die Reaktion auf Jodkalium vollständig, ein Zeichen, daß es eine äquivalente Menge Aldehyd zur Säure oxydiert hat.

Der Beschreibung des *Azelainhalbaldehydperoxyds*



welche früher gegeben wurde, ist vorläufig nichts weiter hinzuzufügen.

*Über einige Derivate des Azelainhalbaldehyds.*

Der Azelainhalbaldehyd wurde bisher immer in Form seines Semicarbazons nachgewiesen, welches zwar in gut ausgebildeten Krystallen, aber langsam auskrystallisiert; feste Kondensationsprodukte mit Hydrazinen konnten bisher nicht gewonnen werden.

Es hat sich nun gezeigt, daß man auch ein *p-Nitrophenylhydrazon* bereiten kann, wenn man folgendermaßen verfährt. Der Halbaldehyd wird in wenig absolutem Alkohol aufgenommen und mit einem geringen Überschuß einer alkoholischen Lösung von *p*-Nitrophenylhydrazin vermischt, welche mit der zur Salzbildung gerade notwendigen Menge Eisessig versetzt ist. Nach einer Stunde wird das Hydrazon durch Wasser als gelbes bald erstarrendes Öl ausgefällt. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Der Körper wird von Aceton schon in der Kälte, von Benzol, Petroläther, Alkohol, Essigsäure in der Wärme aufgenommen. Man krystallisiert ihn am besten durch Lösen in heißem Alkohol um, indem man diese Lösung in der Hitze mit soviel Wasser versetzt, daß eben eine schwache Trübung eintritt. Beim Erkalten kommt er in gelben verfilzten Nadelchen oder Blättchen vom Schmelzp. 129—130° heraus.

0,1168 g gaben 0,2496 CO<sub>2</sub> und 0,0712 H<sub>2</sub>O.

0,1009 g „ 11,8 ccm Stickgas bei 18° und 773 mm Druck.

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	Gef.
C	58,59	58,28
H	6,94	6,82
N	13,77	13,62

*Äthylester des Azelainhalbaldehyds*,  $\text{OCH}(\text{CH}_2)_7\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

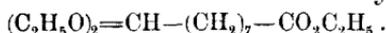
11 g Silbersalz des Azelainhalbaldehyds wurden mit 12 g Jodäthyl und 50 ccm Äther so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Bodenkörper die gelbe Farbe des Jodsilbers angenommen hatte. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlags und dem Abdunsten des Äthers hinterblieb ein angenehm esterartig riechendes Öl zurück, welches ammoniakalische Silberlösung reduzierte. Dasselbe sott unter 12 mm Druck in der Hauptsache bei 151—154°.

0,1954 g gaben 0,4669  $\text{CO}_2$  und 0,1788  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$	Gef.
C	65,95	65,17
H	10,07	10,23

Denselben Ester haben E. Erdmann, Bedford und Raspe<sup>1)</sup> aus den Zersetzungsprodukten des Linolensäureozonids isoliert, über den Siedepunkt machten sie indessen keine Angaben.

*Esteracetal des Azelainhalbaldehyds*,



Zur Acetalisierung nach der Fischerschen Methode<sup>2)</sup> löste ich 10 g Halbaldehyd in 70 g 4 prozentiger alkoholischer Salzsäure und überließ das Gemisch 3 Tage lang sich selbst. Nachdem die Säure mit Silberoxyd neutralisiert und auch der Alkohol im voraus entfernt worden war, konnte das Reaktionsprodukt bei einem Druck von 12 mm ohne Zersetzung destilliert werden. Die Fraktion 156—158° gab bei der Analyse auf das Esteracetal stimmende Werte. Die reine Verbindung reduziert ammoniakalische Silberlösung nicht.

0,1824 g gaben 0,4371  $\text{CO}_2$  und 0,1755  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_4$	Gef.
C	65,64	65,35
H	11,02	10,76

$$d \frac{19^\circ}{19^\circ} = 0,9682.$$

$$n_D 19^\circ = 1,43668; n_a 19^\circ = 1,43415, n_f 19^\circ = 1,44634.$$

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1338 (1909).

<sup>2)</sup> E. Fischer u. Giebe, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 3053 (1897).

	Ber.	Gef.
MR <sub>D</sub>	76,38	74,17
M <sub>γ</sub> - M <sub>α</sub>	1,787	1,782

Dieselbe Substanz ist schon früher von Harries und Türk<sup>1)</sup> erhalten worden, als sie das Gemisch von Körpern, die bei der Zersetzung des Ölsäureozonids entstehen, acetalisierten und veresterten.

*Über die Salzbildung des normalen Ölsäureozonids.*

Es war von Interesse festzustellen, ob die Ölsäure nach der Überführung in ihr Ozonid ihre sauren Eigenschaften beibehalten hatte. Molinari und Soncini<sup>2)</sup> berichten, daß sie keine Salze des Ölsäureozonids erhalten konnten. Bei der Einwirkung von Ammoniak beobachteten sie die Entwicklung von Stickstoff und das Auftreten einer pyridinartigen Verbindung.

Wenn man aber vorsichtig arbeitet, peinlichst die Feuchtigkeit ausschließt und jede Erwärmung vermeidet, ist es wohl möglich, Salze des normalen Ölsäureozonids zu erhalten. Dieselben sind allerdings sehr zersetzlich.

*Ammoniumsalz.* In die ätherische Lösung des Ölsäureozonids wurde unter starker Kühlung trocknes Ammoniak eingeleitet, hierbei schieden sich weiße Flocken ab, welche vom Äther getrennt auf Ton getrocknet werden können. Das Salz stellt zuerst eine weiße, gelatinöse Masse dar, die sich aber beim Stehen im Exsiccator allmählich gelb färbt, gleichzeitig tritt der Geruch nach Nonylaldehyd auf, wodurch sich die beginnende Zersetzung ankündigt, von Wasser wird es sofort zersetzt.

0,1586 g gaben 4,2 ccm Stickgas bei 19° und 755 mm Druck.		
	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> O <sub>5</sub> N	Gef.
N	4,03	3,01

Wenn man zulange Ammoniakgas einleitet, werden Präparate erhalten, die bedeutend mehr Stickstoff enthalten, wahrscheinlich ist hierbei bereits eine Spaltung

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3633 (1906).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2735 (1906).

eingetreten, und man erhält die Ammoniumsalze der Spaltungsprodukte.

*Natriumsalz.* Zu der stark abgekühlten absolut alkoholischen Lösung des Ozonids wird langsam eine Auflösung von etwas weniger als der berechneten Menge Natrium in absolutem Alkohol gegeben. Hierbei scheiden sich schon geringe Mengen des Salzes von selbst aus, die man durch Zusatz von absolutem Äther vermehren kann. Es bildet eine weiße, seifenartige Masse, die sich mit Äther waschen und auf Ton trocknen läßt. Im Vakuumexsiccator bleibt das Salz farblos; in Methylalkohol ist es leicht löslich, durch Wasser wird es sofort zersetzt.

0,3324 g	gaben	0,5000	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ .	
		Ber. für	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_5\text{Na}$	Gef.
Na		6,23		4,88

*Kupfersalz.* Zu seiner Bereitung wird das, wie vorher beschrieben, frisch dargestellte Natriumsalz in Methylalkohol gelöst und unter Kühlung mit einer methylalkoholischen Auflösung von Kupferacetat versetzt. Das Kupfersalz fällt zunächst als zähe Masse aus, die beim Trocknen bröcklich wird.

0,1172 g	gaben	0,0122	Cu.	
		Ber. für	$(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_5)_2\text{Cu}$	Gef.
Cu		8,81		8,32

Wenn man das Kupfersalz mit angesäuertem Wasser übergießt und stehen läßt, so findet allmählich Spaltung statt. Man kann die Zersetzungsprodukte dann in Äther aufnehmen und nach bekannter Methode trennen. So wurde gefunden, daß 2,3 g Kupfersalz 1,7 g = 81 Proz. organische Bestandteile abgab, dieselben bestanden aus 0,5 g Azelainsäure, 0,3 g Halbaldehyd und 0,7 g Nonylaldehyd bzw. Säure, in Summa 1,7 g. Das Kupfersalz enthält also noch die normalen Bestandteile des Ölsäureozonids.

---

(Geschlossen am 14. Juli 1910.)