

Über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen;¹⁾

von *C. Harries*.

[Dritte Abhandlung.]

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingelaufen am 6. Mai 1912.)

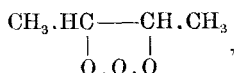
In den vorliegenden Untersuchungen werden einige Fragen, die in der früheren Abhandlung noch nicht genügend geklärt erschienen, ihrer Lösung zugeführt. In erster Linie war zu erforschen, wie sich das Auftreten von Ozoniden erklären läßt, welche mehr Sauerstoff enthalten, als dem Sättigungsgrad entspricht. Das Resultat dieser Untersuchungen ist bereits unlängst in einer kurzen Zusammenfassung in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft mitgeteilt worden.²⁾ Danach besteht offenbar das gewöhnliche, durch dunkle elektrische Entladung in einem 10-Röhrenapparat erzeugte Ozon aus einem Gemenge von verschiedenen Modifikationen des Sauerstoffs, welche sich mit verschiedener Geschwindigkeit je nach der Natur der damit behandelten Substanz an die ungesättigte Bindung anlagern dürften. Aus der Zusammensetzung der entstehenden Produkte kann man den Schluß ziehen, daß neben dem Ozon O_3 noch das Oxozon O_4 darin enthalten ist. Das letztere wird durch Behandlung des rohen Ozons mit Natronlauge und konzentrierter Schwefelsäure in erster Linie zerstört, wodurch es gelingt, beim Einleiten dieses gewaschenen Gases in die Lösung des zu ozonisierenden Körpers recht reine normale, durch Anlagerung von O_3 entstandene Ozonide zu gewinnen. Wie das Studium der Ozonderivate des Butylens durch Herrn F. Evers ge-

¹⁾ Diese *Annalen* **374**, 288 (1910).

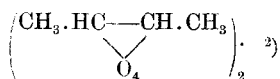
²⁾ *Ber. d. d. chem. Ges.* **45**, 936 (1912).

zeigt hat, können diese bei den Olefinen in vier verschiedenen Modifikationen auftreten, und daraus erklären sich jetzt die merkwürdigen untereinander abweichenden Resultate, die früher Haeffner¹⁾ bei den von ihm untersuchten Kohlenwasserstoffen beobachtet hat.

Ozonisiert man das Butylen mit gewaschenem Ozon, so erhält man stets zweierlei Verbindungen, ein leicht flüchtiges dünnflüssiges Öl, das normale monomere Ozonid



und einen zähen farblosen Sirup derselben Zusammensetzung, aber von der doppelten Molekulargröße. Beim Ozonisieren mit rohem Ozon gewinnt man ebenfalls ein flüchtiges dünnflüssiges Liquidum, dessen Analysenresultate aber starke Abweichungen von dem normalen Ozonid ergeben. Es scheint ein Gemenge von monomerem normalen Ozonid und Oxozonid (O_3 und O_4) vorzuliegen, dessen Trennung nicht gelang. Daneben entsteht ein Sirup von Glycerinkonsistenz, dessen Zusammensetzung auf die Anlagerung von O_4 hinweist, mit der doppelten Molekulargröße



Während das normale monomere Ozonid durch Weiterbehandlung mit starkem Ozon nicht verändert wird, läßt sich das dimere hierdurch ziemlich leicht in das dimere Oxozonid überführen. Das letztere ist das Endprodukt der Oxydation mit Ozon. Ob das dimere

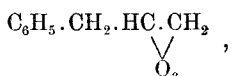
¹⁾ Diese Annalen a. a. O. und Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3098 (1908).

²⁾ Aus dem Auftreten der beiden Ozonverbindungen könnte man schließen, daß Ozon O_3 und Oxozon O_4 bei niederen Temperaturen zum Teil als $(\text{O}_3)_2$ und $(\text{O}_4)_2$ vorhanden sind und sich als solche anlagern, bei höherer Temperatur aber zu 2O_3 und 2O_4 dissoziieren, ähnlich wie $(\text{NO}_2)_2$ in 2NO_2 übergeht. Hierüber sollen noch Versuche angestellt werden.

Oxozonid durch Erhitzen in das entsprechende monomere Oxozonid umgewandelt werden kann oder dabei Sauerstoff verliert und das monomere normale Ozonid liefert, konnte wegen der Explosivität der Verbindung noch nicht näher festgestellt werden.

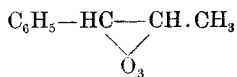
Gleichzeitig mit dem Butylen wurden auch einige Arylolefine durch Herrn Riedl von Riedenstein untersucht, das Allylbenzol, das isomere Propenylbenzol und das Methovinylbenzol.

Mit gewaschenem Ozon erhält man aus dem Allylbenzol nebeneinander ein destillierbares Öl, das normale monomere Ozonid



und einen dicken Sirup derselben Zusammensetzung aber der doppelten Molekulargröße. Mit rohem Ozon entsteht eine feste sehr explosive Verbindung, deren Analyse auf die Anlagerung von mehr Sauerstoff hinweist. Nach den Ergebnissen der Spaltung zu urteilen, ist aber diese Mehranlagerung von Sauerstoff durch Eingriff in den Benzolkern erfolgt.

Das Propenylbenzol liefert auch mit ganz schwachem Ozon kein isolierbares Ozonid



Der Sirup, welchen man nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhält, besteht zum größten Teil aus Benzoesäure und Benzaldehyd. Das Ozonid ist also sehr zersetzlich.

Auf das verschiedene Verhalten von aromatischen Körpern, welche die Doppelbindung dem Benzolkern benachbart und nicht benachbart besitzen, habe ich schon in meiner zweiten Abhandlung hingewiesen und darauf aufmerksam gemacht, daß man hierauf Konstitutionsbestimmungen gründen könne.

I. Über die Ozonide des symmetrischen Butylens.

In Gemeinschaft mit *Fritz Evers*.

Das Ausgangsmaterial:

Die Bereitung des symm. Butylens aus sekundärem Butylalkohol ist bereits früher¹⁾ ausführlich beschrieben worden. Es sei nur bemerkt, daß ich es für meine Zwecke vorgezogen habe, das käufliche technische Äthylmethylketon vor der Reduktion einer sorgfältigen Fraktionierung mittelst des 15 kugligen Le Belschen Kolonnenapparats zu unterwerfen. Die Wasserabspaltung aus dem sekundären Butylalkohol wurde durch Destillation über Phosphorpenoxyd vorgenommen und das Butylen in einer mit Äther-Kohlensäure gekühlten Röhre kondensiert, aus der dann je nach Bedarf kleinere Portionen, gewöhnlich 5 g, für die Behandlung mit Ozon entnommen wurden.

Was die Zusammensetzung des nach dieser Methode gewonnenen Butylens anbetrifft, so kann kein Zweifel bestehen, daß es ganz einheitlich ist und die Konstitution $\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ besitzt. Dies geht einerseits aus seinem Verhalten bei der Bromierung, andererseits bei der Ozonisierung hervor. Bei der Bromierung erhält man fast die theoretische Menge eines Dibromids, welches bei $157-159^\circ$ unter normalem Druck siedet, während der Siedepunkt des 1,2-Dibrombutans, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, bei $165-166^\circ$, des 1,2-Dibromisobutans, $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, bei 148° liegt. Wäre in dem Butylen der Kohlenwasserstoff, $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, enthalten, so hätte man bei der Ozonisierung viel explosivere Ozonide und bei deren Spaltung die Bildung von Formaldehyd bzw. Ameisensäure beobachten müssen. Diese konnten jedoch nicht aufgefunden werden, man erhielt vielmehr nur Acetaldehyd und Essigsäure.

Nun ist aus den Untersuchungen von Johannes

¹⁾ Harries, diese Annalen 383, 180 (1911).

Wislicenus¹⁾ bekannt, daß das symm. Butylen in zwei cis-trans-isomeren Formen auftreten kann. Das eine bereitete er aus Hydrobromangelicasäure und das andere aus Hydrobromtiglinsäure. Bei dem Bemühen, nach diesem Verfahren größere Mengen der beiden reinen Kohlenwasserstoffe zu erhalten, stieß ich auf Schwierigkeiten, welche die Durchführung dieser Untersuchung wegen Substanzmangel direkt hätte in Frage stellen können. Infolgedessen wurde auf die Reindarstellung des cis- und trans-Butylens verzichtet, da man überdies das aus sek. Butylalkohol gewonnene Butylen, welches den Siedep. + 1° besitzt, als ziemlich reine cis-Verbindung betrachten kann. Ferner ist von Harries und Frank²⁾ früher beim Öl- und Elaidinsäureozonid gezeigt worden, daß zwischen den beiden stereomeren Ozoniden dieser Säuren keine oder nur sehr geringe Unterschiede bestehen. Selbstverständlich hätte bei einer ganz exakten Bearbeitung dieses Gebietes eigentlich auch das cis- und trans-Butylen getrennt der Einwirkung des Ozons unterworfen werden müssen.

Methode der Ozonisierung.

Ich benutzte die von Koetschau³⁾ für das Äthylenozonid ausgearbeitete Methode und als Lösungsmittel für das Butylen flüssiges Chlormethyl. Für den Gebrauch des technischen Chlormethyls sei erwähnt, daß dasselbe meistens einen Körper ungesättigter Natur enthält. Infolgedessen wurde das von mir gebrauchte technische Chlormethyl zunächst einem Reinigungsverfahren unterworfen, indem ich so lange Brom zusetzte, wie noch Entfärbung erfolgte, darauf wurde das Chlormethyl erst durch Kalilauge zur Entfernung von überschüssigem Brom und dann zum Trocknen durch eine lange, mit Phosphorpentoxyd beschickte Röhre geleitet.

Die Versuche wurden meist in nicht größerem Maß-

¹⁾ J. Wislicenus und Henze, diese Annalen **313**, 239 (1900).

²⁾ Diese Annalen, II. Abh. a. a. O.

³⁾ Harries-Koetschau, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3305 (1909).

stabe als zur Zeit mit 5 g, höchstens 10 g flüssigem Butylen angesetzt. Dieses wurde aus der vorhin beschriebenen Vorratsröhre über Phosphorpentoxyd in das Ozonisierungsgefäß eingeleitet und dann darüber so lange Methylchlorid verdichtet, bis das ganze Volum etwa 100 ccm bzw. 200 ccm betrug. Im weiteren sei auf die Einzelheiten der für die Darstellung des Äthylenozonids gegebenen Vorschrift verwiesen, die sich durchaus bewährt hat. Bei jeder Operation ist für peinlichen Ausschluß von Feuchtigkeit aus der Luft Sorge zu tragen. Auch hier konnte wieder beobachtet werden, daß das Methylchlorid durch Ozon gar nicht oder nur in sehr geringem Maße angegriffen wird. Man hielt es nicht für ratsam, eine größere Menge Butylen als die angegebene auf einmal zu ozonisieren, da damit gerechnet werden mußte, daß trotz aller Vorsichtsmaßregeln doch eine Explosion eintreten konnte. Ozonidmengen, die mehr als 10 g Butylen entsprechen, dürften aber bei spontaner Explosion erheblichen Schaden anrichten. Vielleicht ist es dieser Vorsicht zuzuschreiben, daß während der ganzen Arbeit, im Verlaufe deren mehrere hundert g Butylen allmählich ozonisiert wurden, nicht eine einzige unbeabsichtigte Explosion erfolgte; denn größere Portionen von Ozoniden explodieren häufiger spontan als kleinere.

Zur Ozonisation wurde ein Apparat mit zehn nebeneinander geschalteten Berthelotröhren benutzt, der bei einer Frequenz des Wechselstroms von 100 Sekundenperioden und bei einer sekundären Spannung von etwa 8000 Volt, je nach der Geschwindigkeit des Durchleitens von 10 oder 15 Litern mit Phosphorpentoxyd getrocknetem technischen Sauerstoff, 11- oder 14 prozentiges „Roh-Ozon“ lieferte.¹⁾ Durch Waschen mit 5 prozentiger

¹⁾ Vgl. Harries, Zeitschr. für Elektrochemie 18, 130 (1912). Es ist notwendig, diese Angaben ganz genau zu machen, da kleine Abweichungen, besonders in der Schaltung der Berthelotröhren, erhebliche Änderungen in der Zusammensetzung des Rohozons bedingen können.

Natronlauge und konz. Schwefelsäure wird die Konzentration auf 5,8 bzw. 9,3 Proz. herabgesetzt. Dieses Ozon wird jetzt als „Rein-Ozon“ bezeichnet. Das mit konz. Schwefelsäure behandelte Ozon ist noch feucht, infolgedessen die schon von Koetschau¹⁾ empfohlene, durch Äther-Kohlensäure gekühlte Schlange eingeschaltet wurde, welche den Wasserdampf aus dem Reinozon vor dem Eintreten in das Chlormethyl kondensiert.

I. Behandlung des Butylens mit Reinozon.

Das Reaktionsprodukt.

Die Ozonisation des Butylens in flüssigem Chlormethyl wird unter guter Kühlung mit Kältemischung durchgeführt, es empfiehlt sich aus später zu erörternden Gründen möglichst schnell zu ozonisieren. Der Sättigungspunkt wird daran erkannt, daß sich die Lösung durch nicht mehr absorbiertes Ozon blau färbt. An diesem Punkt unterbricht man die Operation und läßt nun langsam das Chlormethyl durch eine lange, mit Phosphor-pentoxyd gefüllte Röhre abdunsten, die zum Schutze gegen Luftfeuchtigkeit dienen soll. Nach dem vollständigen Verschwinden des Chlormethyls hinterbleibt ein farbloses Öl von Glycerinkonsistenz und sehr charakteristischem Geruch. Die Ausbeute beträgt ungefähr 75 Proz. Das Produkt brennt, in die Flamme gebracht, lebhaft ab, explodiert aber auf das heftigste, wenn man es in einem Röhrchen auf etwa 125° im Glycerinbade erhitzt.

Weitere Verarbeitung.

Zur Reinigung wurde das Öl der Destillation im Vakuum unterworfen, wegen der Flüchtigkeit des einen Teiles durfte der Druck nicht zu niedrig gewählt werden.

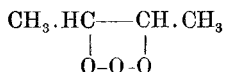
Es wurden von 8,5 g Rohozonid folgende Fraktionen erhalten:

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3305 (1909).

I. Vorlauf bis 19°	unter 24—26 mm	0,3 g.
II. Fraktion 19—30°	„ 22—24 mm	2,7 g.
III. „ 30—35°	„ 19—23 mm	0,4 g.
IV. Rückstand		5,0 g.

Die Ausbeute an flüchtigem Produkt beträgt im Durchschnitt etwa 38—40 Proz., die an Rückstand etwa 60 Proz. Koetschau und Haeffner fanden dagegen beim Äthylenozonid bzw. Propylenoxozonid viel flüchtiges Öl neben wenig Rückstand. Bemerkte sei, daß es für die Ausbeute an flüchtigem Ozonid nach meinen Erfahrungen vorteilhaft ist, beim Ozonisieren möglichst rasch zu arbeiten. Ein Versuch, der mit Reinozon von etwa 2 Proz. angesetzt wurde und deshalb sehr lange Zeit zur vollkommenen Absättigung des Butylens bedurfte, ergab sehr wenig flüchtiges Öl und viel Rückstand.

Monomeres normales Butylenozonid,



Dieser Körper ist in der Fraktion II enthalten, bei mehrfacher Rektifikation durch Destillation im Vakuum wurde ein bei 15—16° unter 20 mm Druck siedendes farbloses Liquidum erhalten. Dasselbe besitzt einen betäubenden Geruch, ist sehr flüchtig, auf ein Uhrglas gebracht, verdunstet es wie Chloroform, und wird von allen Lösungsmitteln, auch von Wasser, leicht aufgenommen. Mit Ätzalkalien zusammengebracht, zersetzt es sich langsam unter Braunfärbung, explodiert aber nicht wie das Äthylenozonid. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zeigt es die gleichen Eigenschaften wie das Rohozonid. Durch kaltes Wasser wird es nur langsam zersetzt, schneller beim Erwärmen, wobei man dann die Bildung von Wasserstoffsperoxyd reichlich nachweisen kann.

Die Elementaranalyse wurde in der schon früher beschriebenen Weise vorgenommen, indem man das Glaskügelchen in der Verbrennungsröhre in Kieselgur bettete

und dann darin zerdrückte. Dadurch werden die explosiven Eigenschaften sehr herabgedrückt.

- I. 0,0781 g gaben 0,1314 CO₂ und 0,0534 H₂O.
 II. 0,1050 g „ 0,1784 CO₂ „ 0,0655 H₂O.
 III. 0,1508 g „ 0,2558 CO₂ „ 0,1019 H₂O.
 IV. 0,4765 g „ in 26,7 Eisessig: 0,652° Depression (im Beckmann-Apparat).

	Ber. für C ₄ H ₈ O ₃	Gef.			
		I	II	III	IV
C	46,1	45,9	46,3	46,2	—
H	7,7	7,7	7,0	7,6	—
M	104,1	—	—	—	106,7

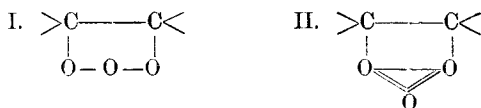
Die Präparate stammen von verschiedenen Darstellungen, man sieht, daß man besonders in Analyse III ein chemisch reines Produkt in den Händen hatte. Dieses wurde zur Feststellung der physikalischen Konstanten benutzt.

Die optische Bestimmung ergab¹⁾:

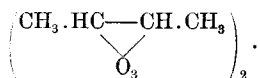
- Analyse I: $i_D 20^\circ = 57^\circ 25'$ $n_D 20^\circ = 1,38593$.
 „ II: $i_D 20^\circ = 57^\circ 35'$ $n_D 20^\circ = 1,38499$.
 „ III: $i_D 20^\circ = 57^\circ 30'$ $n_D 22^\circ = 1,38546$.
 „ III: $d \frac{22^\circ}{22^\circ} = 1,0217$.

	Ber.	Gef.
Molekularrefraktion: M _D	23,46	23,93

Für die Berechnung der Molekularrefraktion wurden die Werte für drei Äther-Sauerstoffatome eingesetzt. Das Resultat steht im Einklang mit früheren Beobachtungen beim Äthylenozonid und bei der Ölsäure, wonach die Ozonide die Konstitution I und nicht II besitzen.



Dimeres normales Ozonid,



¹⁾ Die Molldispersion wurde nicht bestimmt, da eine dünne Schicht das violette Licht stark absorbierte.

Dieses Produkt ist in dem nicht flüchtigen Rückstand der Vakuumdestillation enthalten. Zuerst ist es noch von etwas beigemengtem monomeren Ozonid dickflüssig. Bewahrt man den farblosen glasklaren Sirup einige Tage im Vakuumexsiccator auf, bis sich das monomere Ozonid vollkommen verflüchtigt hat, so wird er ganz zähflüssig und fast geruchlos. In organischen Solvenzien ist er noch löslich, von Wasser wird er nur sehr wenig aufgenommen. Beim Erhitzen auf etwa 125° tritt heftige Explosion ein. Da sich der Körper weder destillieren noch aus einem Lösungsmittel durch ein anderes umfällen ließ, mußte auf eine weitere Reinigung verzichtet werden, und so ist es zu erklären, daß die gefundenen Analysenwerte nicht so genau mit den von der Theorie geforderten übereinstimmen wie bei dem monomeren.

I. 0,1125 g gaben 0,1850 CO_2 und 0,0746 H_2O .

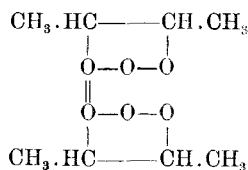
0,0254 g „ in 23,65 Eisessig: $0,02^{\circ}$ Depression (im Beckmann-Apparat).

II. 0,1015 g gaben 0,1657 CO_2 und 0,0675 H_2O .

0,7685 g „ in 24,47 Eisessig: $0,56^{\circ}$ Depression.

	Ber. für ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$) ₂	Gef.	
		I	II
C	46,1	44,9	44,5
H	7,7	7,4	7,4
M	208,2	209	219

Die optischen Konstanten ließen sich leider nicht feststellen, da der zähe Sirup nicht blasenfrei in den Apparat zu bringen war. Aus demselben Grunde ist das spezifische Gewicht auch nur annähernd ermittelt worden. Es betrug bei $\frac{20^{\circ}}{20^{\circ}}$ etwa 1,17. Über die Konstitution dieses dimeren Ozonids kann man nur Vermutungen anstellen, vielleicht kommt ihm folgende Formel zu:



Um das Verhältnis der beiden normalen Butylenozonide zueinander näher zu charakterisieren, sind von beiden zwei Reihen von Spaltungskurven aufgenommen worden, nämlich Geschwindigkeit der Spaltung durch Wasser und durch Jodkaliumlösung — Messung des aktiven Sauerstoffs. Der besseren Übersicht halber sollen sie in einem besonderen Kapitel zugleich mit den entsprechend aufgenommenen Kurven der Oxozonide zusammengestellt werden.

II. Behandlung des Butylens mit Rohozon.

Das Reaktionsprodukt.

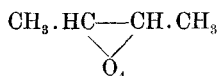
Die Ozonisation des Butylens mit 14 prozentigem Ozon wird genau in der vorher beschriebenen Weise vorgenommen, auch die Isolierung des Reaktionsproduktes ist die gleiche. Man erhält ein farbloses Liquidum von Sirupskonsistenz und ganz ähnlichen Eigenschaften wie früher angegeben. Da die Ozonisierung viel kürzere Zeit in Anspruch nimmt, so ist die Ausbeute besser, nämlich bis 86 Proz., weil nicht soviel Butylen bei der Ozonisation zugleich mit dem Chlormethyl verdunstet. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohozonid im Vakuum fraktioniert.

Es wurden von 9,2 g folgende Fraktionen erhalten:

I. Fraktion von 16—20° unter 24—25 mm Druck	2,75 g.
II. „ „ 22—24° „ 14—18 mm „	0,95 g.
III. „ „ 22° „ 23 mm Druck	0,15 g.
IV. Rückstand	3,73 g.

Die Ausbeute an dem flüchtigen Anteil beträgt im Durchschnitt etwa 60 Proz., die an nicht flüchtigem 40 Proz. Es gilt auch hier hinsichtlich der Ozonisationsdauer das schon auf S. 242 Gesagte.

Monomeres Butylenozonid,



Während es bei dem vorher beschriebenen normalen Ozonid verhältnismäßig leicht war, ein konstant siedendes

Produkt, welches gute Analysenwerte lieferte, zu isolieren, boten sich hier die größten Schwierigkeiten dar. Wie man aus der Fraktionstabelle ersehen kann, scheint der leicht flüchtige Teil ein Gemisch zu sein.

Um Klarheit zu schaffen, welche Fraktion das Ozonid vorwiegend enthielt, wurden bei mehreren Darstellungen von den einzelnen Fraktionen die physikalischen Konstanten bestimmt.

	Darstellung I	II	III
I. Fraktion:	$d \frac{23^\circ}{23^\circ} = 1,033$ Siedep. 21° 20 mm	$d \frac{22^\circ}{22^\circ} = 1,0259$ Siedep. 15—20° 25 mm	—
II. Fraktion:	$d \frac{24^\circ}{24^\circ} = 1,0410$ $n_D 22^\circ = 1,38641$ Siedep. 21—23° 20 mm Analyse I	$d \frac{20^\circ}{20^\circ} = 1,0336$ $n_D 20^\circ = 1,38404$ Siedep. 20—22° 22 mm Analyse II	$d \frac{19^\circ}{19^\circ} = 1,0256$ Siedep. 22° 20 mm Analyse III
III. Fraktion:	—	$d \frac{20^\circ}{20^\circ} = 1,0356$ Siedep. 20—22° 23 mm	—

Auch wurden zahlreiche Analysen der Fraktionen ausgeführt, von denen einige hier angegeben werden mögen.

I. 0,1192 g gaben 0,1912 CO₂ und 0,0831 H₂O.

II. 0,1357 g „ 0,1878 CO₂ „ 0,0848 H₂O.

III. 0,1104 g „ 0,1604 CO₂ „ 0,0625 H₂O.

	Ber. für		Gef.		
	C ₄ H ₈ O ₃	C ₄ H ₈ O ₄	I	II	III
C	46,1	40,0	43,8	37,7	41,6
H	7,8	6,7	7,8	7,0	6,3

Man sieht aus diesen Resultaten, daß man bei jeder Darstellung bzw. Fraktionierung ein Produkt von anderer Zusammensetzung erhält. Daß aber in diesem Öl neben dem normalen Ozonid ein sauerstoffreicherer Produkt enthalten ist, geht aus seinem Verhalten gegen Jodkaliumlösung hervor. Die Substanzen, welche mit starkem

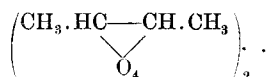
Ozon gewonnen wurden, können mehr aktiven Sauerstoff entwickeln als die mit gewaschenem Ozon bereiteten. Siehe die Kurven S. 258. Wenn man die am reinsten Präparat des normalen Ozonids bestimmten physikalischen Konstanten: $n_D 22^\circ = 1,38546$, $d \frac{22^\circ}{22^\circ} = 1,0217$, Siedep. 15 bis 16° , 20 mm, mit denjenigen des neuen Produkts vergleicht, so kommt man zu dem Resultat, daß wohl die in Analyse II vorliegende Substanz das verhältnismäßig reinste Oxozonid darstellt, deren physikalische Konstanten folgende sind: $n_D 20^\circ = 1,38404$, $d \frac{20^\circ}{20^\circ} = 1,0336$, Siedep. $20-22^\circ$, 22 mm. Aber auch diese seien mit allem Vorbehalt angegeben. Das Molekulargewicht eines solchen Präparates ergab auf die monomere Formel stimmende Werte.

0,3106 g gaben in 23,15 Eisessig: $0,489^\circ$ Depression (im Beckmann-Apparat).

	Ber.	Gef.
M	120	107

Da kein reines Oxozonid zu gewinnen war, hat es auch keinen Wert, aus den physikalischen Konstanten die Molrefraktion zu berechnen.

Dimeres Butylenoxozonid,



Um diese Verbindung in reinem Zustande zu gewinnen, wurde der Destillationsrückstand im Vakuum-exsiccator einige Tage evakuiert, bis der typische Geruch des flüchtigen Ozonids verschwunden war. Man erhält so ein Öl von Glycerinkonsistenz, welches nicht so zähflüssig wie das dimere normale Ozonid ist, ferner riecht es nach Paraldehyd, während das andere geruchlos ist. Beim Erhitzen auf 125° explodiert es sehr heftig. Wenn man nicht ganz auf diese Temperatur geht, beobachtet man Gasentwicklung, und manchmal gelingt es, natürlich bei kleinen Portionen, so lange zu erhitzen, bis die Gasentwicklung aufhört, ohne daß

Explosion eintritt. Man erhält dann nach dem Abkühlen ein dünnflüssiges Liquidum von den Eigenschaften der monomeren Verbindung. Ob hierbei das normale Ozonid oder Oxozonid entsteht, konnte nicht festgestellt werden. Beim Abkühlen auf -80° erstarrt das dimere Oxozonid zu einer harten glasigen Masse. Von organischen Lösungsmitteln wird es leicht aufgenommen mit Ausnahmen von Petroläther und Wasser, in denen es sich schwerer löst. Es zeigt die allgemeinen Ozonidreaktionen wie die beschriebenen Butylenozonide.

Aus den Analysenbefunden geht hervor, daß, wenn man hinreichend lange ozonisiert hat, recht genau auf das dimere Oxozonid stimmende Werte erhalten werden (vgl. ferner das auf S. 250 Gesagte).

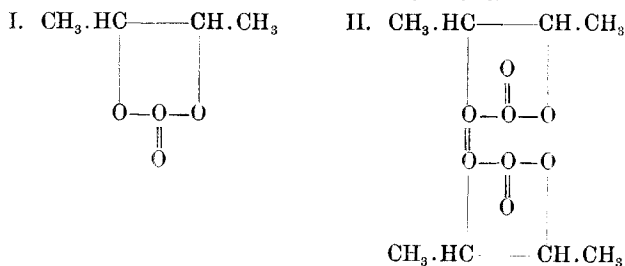
- I. 0,2654 g gaben 0,3888 CO_2 und 0,1720 H_2O .
 0,4356 g „ in 21,2 Eisessig: 0,33° Depression.
 II. 0,1565 g gaben 0,2302 CO_2 und 0,1019 H_2O .
 0,4974 g „ in 21,2 Eisessig: 0,39° Depression.

	Ber. für ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$) ₂	Gef.	
		I	II
C	40,0	39,9	40,1
H	6,7	7,2	7,1
M	240	243	239

Molrefraktion: $n_D = 1,43167$. $d \frac{19^{\circ}}{19^{\circ}} = 1,1604$.

	Ber.	Gef.
MR_D	51,56	53,66

Zur Berechnung der Molekularrefraktion wurden hier die Werte für 4 Äthersauerstoffatome und 4 vierwertige Sauerstoffatome eingesetzt. Wenn man für das monomere Ozonid die Formel I wählt, so kommt für das dimere Produkt die Formel II in Betracht.



Verhalten der Butylenozonide und Oxozonide bei der Weiterbehandlung mit Ozon.

Aus den oben dargelegten Gründen war es von Interesse zu untersuchen, wie sich die verschiedenen Butylenozonide bei der weiteren Einwirkung von starkem Ozon verhalten würden.

Zunächst habe ich ein Präparat (Analyse II) von normalem monomerem Ozonid in Methylchlorid mit 14 prozentigem Ozon eine Stunde lang behandelt. Gleich von Anfang an färbte sich die Flüssigkeit tief blau, darauf wurde die mit Ozon gesättigte Lösung noch 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde in der früher beschriebenen Weise das Ozonid isoliert und im Vakuum destilliert. Der Siedepunkt war derselbe, auch war kein dickflüssiger Rückstand zu bemerken, ein Zeichen, daß infolge der langen Einwirkung des Ozons eine Polymerisation nicht mehr eintritt. Durch Kontrollanalyse wurde festgestellt, daß die Zusammensetzung des Produktes noch unverändert war.

0,1024 g gaben 0,1697 CO₂ und 0,0670 H₂O.

	Ber. für C ₄ H ₈ O ₃	Gef.
C	46,1	45,2
H	7,7	7,3

Das *dimere normale Butylenozonid* wurde genau ebenso mit 14 prozentigem Ozon behandelt, schon nach einer Stunde der Einwirkung ergab die Analyse (I) des isolierten Öles die Zusammensetzung des dimeren Oxozonids, auch die Eigenschaften des Präparats hatten sich in dem vorher beschriebenen Sinne geändert. Eine Depolymerisation war aber nicht zu beobachten.

I. 0,1307 g gaben 0,1833 CO₂ und 0,0723 H₂O.

II. 0,1750 g „ 0,2527 CO₂ „ 0,1163 H₂O.

	Ber. für C ₄ H ₈ O ₄	Gef.	
		I	II
C	40,0	38,3	39,4
H	6,5	6,2	7,3

Da das reine monomere normale Ozonid durch

starkes Ozon nicht verändert wird, so bleibt natürlich das Gemisch von ihm mit monomerem Oxozonid auch unverändert.

Es war aber noch festzustellen, ob das dimere Oxozonid das Endprodukt der Oxydation durch Ozon ist, oder ob etwa noch höher sauerstoffhaltige Abkömmlinge des Butylens wie bei der Ölsäure und Citronellsäure gewonnen werden können. Hier ließ sich nur feststellen, daß das zur Oxydation verwendete Präparat auch bei sehr langer Dauer der Einwirkung des Ozons ganz unverändert blieb (Analyse II).

Teilweise Rückumwandlung des dimeren Oxozonids in das dimere normale Ozonid.

Bei der Ölsäure ließ sich durch Behandlung des Ozonidperoxyds mit Wasser ein Sauerstoffatom herausnehmen und das normale Ozonid gewinnen. Dieser Versuch regte an, auch das dimere Butylenoxozonid in analoger Weise mit Wasser zu behandeln, um zu sehen, ob dabei das dimere normale Butylenozonid gebildet würde. Das monomere Oxozonid konnte hierfür keine Verwendung finden, weil es in Wasser leicht löslich ist und alsbald weitgehende Spaltung erleidet. Das dimere Oxozonid wird dagegen von Wasser schwer aufgenommen, die Zersetzung geht langsam vor sich. Wenn man ein solches Präparat mit der zehnfachen Menge Wasser einige Minuten lang tüchtig durchschüttelt, den ungelösten Teil dann mit abs. Äther aufnimmt und mit Magnesiumsulfat trocknet, so gewinnt man nach dem Verdunsten des Äthers einen Sirup, der viel zähflüssiger als das Ausgangsmaterial ist. Das zum Waschen benutzte Wasser zeigt starke Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd aber auch deutliche Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung.

Das im Vakuumexsiccator längere Zeit getrocknete Öl ergab bei der Analyse Werte, die ein Anwachsen des Kohlenstoffgehalts anzeigen.

0,1358 g gaben 0,2165 CO₂ und 0,0980 H₂O.

	Ber. für C ₄ H ₈ O ₃	C ₄ H ₈ O ₄	Gef.
C	46,1	40,0	43,5
H	7,8	6,7	8,1

Eine vollständige Überführung des Oxozonids in das normale Ozonid scheint dadurch aber noch nicht erfolgt zu sein. Daß das Oxozonid durch Wasser verändert wird, zeigt sich aus dem Vergleich des Oxydationsvermögens gegen Kaliumjodid. (Siehe hierzu die Versuche im letzten Kapitel S. 256 u. 257).

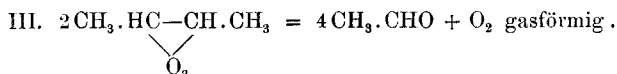
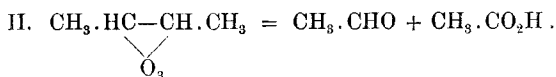
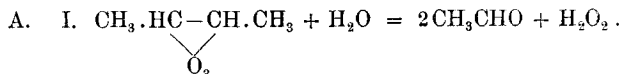
Verhalten der Butylenozonide und Oxozonide bei der Spaltung mit Wasser.

Alle vier Verbindungen geben beim Kochen mit Wasser dieselben Spaltungsprodukte, nämlich Acetaldehyd, Essigsäure, Wasserstoffsperoxyd und molekularen Sauerstoff, ob Acetaldehydsperoxyd auftritt, konnte nicht nachgewiesen werden. Kohlendioxyd oder Kohlenoxyd entstehen nicht. Der *Acetaldehyd* macht sich schon durch seinen Geruch kenntlich, genau wurde er mittelst salzsauren p-Nitrophenylhydrazins identifiziert. Zu diesem Zwecke wird das Ozonid einige Tage auf der Maschine bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, das Ungelöste abfiltriert, und die Lösung bis zur Hälfte abdestilliert. Das Destillat färbte *Riminis Reagens* blau. Mit *salzsaurem Nitrophenylhydrazin* fällt aus der Lösung momentan ein hellgelber krystallinischer Niederschlag, der bereits nach einmaligem Umkrystallisieren denselben Schmelzp. 125° wie ein Kontrollpräparat, aus reinem Acetaldehyd bereitet, anzeigte.

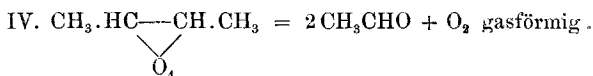
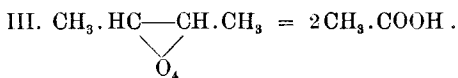
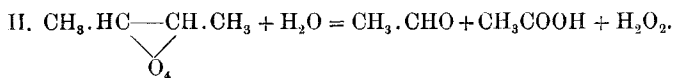
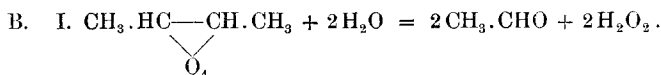
Es ist durchaus notwendig, den Acetaldehyd aus der Reaktionsflüssigkeit mit Wasserdampf überzudestillieren, weil in derselben vorhandenes Wasserstoffsperoxyd das Nitrophenylhydrazin anderweitig verändert. Besonders wichtig erscheint der Nachweis des Acetaldehyds für die Oxozonide, im Hinblick auf die später gegebenen Zerfallsleichungen.

Zum qualitativen Nachweis der *Essigsäure* wurde das Ozonid mit Wasser unter Rückfluß einige Stunden gekocht, dann mit $\frac{1}{10}$ Alkali genau neutralisiert, eingengt, der Rückstand mit Silbernitrat umgesetzt. Das ausgefällte essigsäure Silber aus Wasser umkrystallisiert. Es war durchaus einheitlich.

Die Spaltung kann bei den normalen Ozoniden nach folgenden Gleichungen vor sich gehen;



Bei den Oxozoniden liegen die Verhältnisse noch komplizierter, es können sich folgende Reaktionen abspielen:



In der Tat scheinen je nach den Bedingungen alle diese Reaktionen nebeneinander einzutreten.

Um dies zu verfolgen, sind zwei Versuchsreihen bei allen vier Ozonderivaten angestellt worden. Die eine Versuchsreihe bezog sich auf die Schnelligkeit der Spaltung durch Wasser, indem die gebildete Menge Essigsäure ermittelt wurde, die andere auf die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs gegen Jodkaliumlösung.

A. Ermittlung der Essigsäure.

Hierzu wurde die Substanz am Rückflußkühler mit 250 ccm Wasser $1\frac{1}{4}$ Stunde gekocht, jede Viertelstunde eine Probe von 25 ccm gezogen und die Menge der darin gebildeten Säure titriert. Man erhielt so gleichzeitig ein Bild über die verschiedene Beständigkeit der vier Verbindungen.

Monomeres normales Ozonid.

0,4630 g.

Tabelle I.

Gef. ccm $\frac{n}{10}$ -KOH	Gef. Proz. Essigsäure
3,1 ccm	40,2
3,3	42,8
3,5	45,4
3,7	47,9
4,0	51,8

Dimeres normales Ozonid.

0,2973 g

Tabelle II.

Gef. ccm $\frac{n}{10}$ -KOH	Gef. Proz. Essigsäure
1,83 ccm	36,9
1,99	40,2
2,84	57,3
3,31	66,8
3,54	71,4

Die theoretische Menge Essigsäure für Gleichung II (Zers. des monomeren norm. Ozonids) beträgt 57,7 Proz.

Man sieht aus Tab. II, daß das dimere Ozonid im Anfang langsamer zersetzt wird, später aber mehr Säure als das monomere bildet.

Monomeres Oxozonid.

0,976 g.

Tabelle III.

Gef. ccm $\frac{n}{10}$ -Kali	Gef. Proz. Essigsäure
1,60	9,8
6,05	37,2
6,85	42,1
6,75	41,5
6,85	42,1

Dimeres Oxozonid.

0,5515 g.

Tabelle IV.

Gef. ccm $\frac{n}{10}$ -Kali	Gef. Proz. Essigsäure
3,67	39,9
4,15	45,2
4,57	49,6
4,87	52,8
5,00	54,4

Aus Tab. III geht hervor, daß sich das monomere Oxozonid langsamer wie das normale Ozonid zersetzt und auch nicht so viel Säure wie dieses bildet.

Zu Tab. IV. Theoretisch berechnet sich nach Gleichung

chung II 50 Prozent, nach III dagegen 100 Prozent Essigsäure. Das dimere Oxozonid zersetzt sich danach leichter als das monomere, liefert aber in der gleichen Zeit weniger Säure. Die merkwürdige Erscheinung, daß beide

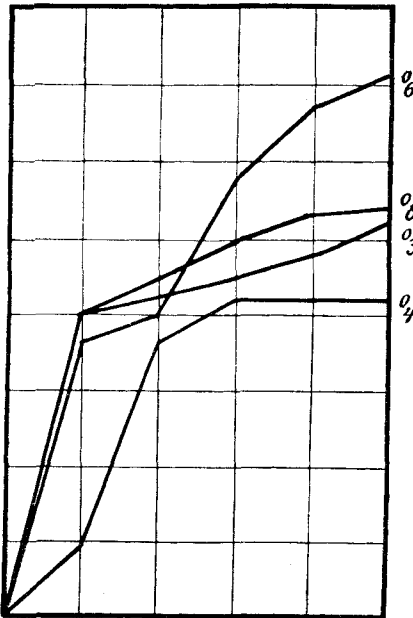


Fig. 1. Essigsäurespaltung.

Oxozonide in der gleichen Zeit weniger Säure als die beiden normalen Ozonide ergeben, findet vielleicht darin ihre Erklärung, daß die Verbindungen in der gemessenen Zeit von $1\frac{1}{4}$ Stunde noch nicht völlig zersetzt waren. Man hätte die Versuche länger fortsetzen müssen.

B. Ermittlung des aktiven Sauerstoffs.

Die Versuche wurden sämtlich in der Weise angestellt, daß die Substanz mit 250 ccm $\frac{n}{5}$ -Jodkaliumlösung übergossen, durchgeschüttelt und auf etwa 70° bis 80° erwärmt wurde. In Abständen von $\frac{1}{4}$ Stunde entnahm ich je 25 ccm, säuerte an und titrierte das ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat. Gesamtzeit $1\frac{1}{4}$ Stunde. Bei der Ausführung der Versuche fand ich, daß sich in der ersten halben Stunde die Jodausscheidung vermehrte, sich dann aber schnell verringerte. Diese merkwürdige Erscheinung erklärt sich aus der Bildung von Jodoform, welche, wie ich es auch anstellte, nicht zu umgehen war.

Monomeres normales Ozonid. (0,4303 g.)

Tabelle I.

Gef. ccm n_{10}° -Thiosulfat	Gef. Proz. akt. Sauerstoff	Bemerkung
0,40	1,86	färbt sich gleich gelb
1,50	7,00	
0,65	3,03	{ Es scheidet sich Jodoform ab
0,35	1,63	
0,40	1,86	

Es berechnet sich nach Gleichung I 15 Proz. aktiver Sauerstoff.

Da aber, wie vorhin gezeigt wurde, reichlich Essigsäure bei der Spaltung mit Wasser entsteht, so muß ein großer Teil des aktiven Sauerstoffs zur Bildung derselben Verwendung finden, man kann also von vornherein nicht darauf rechnen, daß die gefundenen mit den theoretisch ermittelten Werten übereinstimmen.

Zersetzt man das normale Ozonid in der Kälte, so erhält man ein anderes Resultat.

Bei 0,3153 g hatten sich nach 17stündigem Stehen mit 250 ccm n_{10}° -Kaliumjodidlösung 0,5399 g Jod ausgeschieden, welche Menge 10,8 Proz. aktivem Sauerstoff entspricht. In der Kälte geht also die Spaltung anders als in der Wärme.

Dimeres normales Ozonid. (0,7076 g.)

Tabelle II.

Gef. ccm n_{10}° -Thiosulfat	Gef. Proz. akt. Sauerstoff	Bemerkung
0,35	0,89	färbt sich sofort gelb
1,35	3,73	{ es scheidet sich Jodofom ab
1,25	3,55	
1,00	2,84	
1,00	2,84	

Arbeitet man in der Kälte, so findet man auch hier andere Werte.

0,4654 g hatten nach 17 stündigem Stehen mit 250 ccm $\frac{1}{5}$ -Kaliumjodidlösung 0,5813 g Jod ausgeschieden, welche Menge 7,9 Proz. aktivem Sauerstoff entspricht. In beiden Fällen gibt das monomere Produkt mehr aktiven Sauerstoff ab als das dimere.

Monomeres Oxozonid.

0,5058 g.

Tabelle III.

Gef. ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat	Gef. Proz. akt. Sauerstoff	Bemerkung
0,50	1,98	färbt sich sofort gelb
1,60	6,32	} Jodoformgeruch
2,55	10,07	
1,90	7,51	
1,55	6,12	

Das Maximum tritt wieder nach $\frac{3}{4}$ Stunden ein, für die Gleichung B II würden sich 13,3 Proz. aktiver Sauerstoff berechnen. Das Resultat ist insofern interessant, als daraus hervorgeht, daß beim Oxozonid mehr aktiver Sauerstoff unter denselben Bedingungen als beim normalen Ozonid entsteht, was man ja auch eigentlich erwarten sollte.

Dimeres Oxozonid.

0,3994 g.

Tabelle IV.

Gef. ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat	Gef. Proz. akt. Sauerstoff	Bemerkung
1,52	7,7	färbt sich sofort gelb
1,75	8,8	} Jodoformbildung
1,25	6,3	
0,80	4,0	
0,55	2,8	

Die Menge des gefundenen aktiven Sauerstoffs beträgt 66,3 Proz. des nach Gleichung B II berechneten Wertes.

Beim Stehen in der Kälte wurden von 0,2392 g nach 24 Stunden 1,02 $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat verbraucht, was 6,8 Proz. aktivem Sauerstoff entspricht. Das Ozonid war aber noch nicht vollkommen zersetzt.

Wenn man nun dasselbe Präparat, welches die oben angeführten Werte bei der Zersetzung mit Jodkalium ergab, in der auf S. 250 geschilderten Weise mit Wasser wäscht, trocknet und dann analysiert, so findet man, daß das Produkt Sauerstoff verloren hat. Dies macht sich auch bei der Zersetzung mit Jodkalium in der Wärme geltend.

Gewaschenes dimeres Oxozonid.

0,3855 g.

Tabelle V.

Gef. cem $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat	Gef. Proz. akt. Sauerstoff	Bemerkung
0,78	4,1	färbt sich sofort gelb
1,00	5,2	
1,00	5,2	Jodoformbildung
0,65	3,4	
0,45	2,4	

Die Menge des gefundenen aktiven Sauerstoffs beträgt nunmehr nur noch 33,9 Proz. des nach Gleichung B II berechneten Wertes und stimmt ziemlich überein mit den bei der Zerlegung des dimeren normalen Ozonids in der Wärme ermittelten Zahlen. Sie läßt aber auch erkennen, gerade so wie es die Resultate der Elementaranalyse (siehe S. 251) anzeigen, daß das dimere Oxozonid durch die Behandlung mit Wasser noch nicht vollständig in das dimere Ozonid übergeführt worden ist.

Beide Formen der Oxozonide ergeben also mehr aktiven Sauerstoff als die normalen Ozonide, welche Be-

obachtung in Anbetracht ihres höheren Sauerstoffgehaltes an sich nicht wunderbar erscheint.

Bezüglich weiterer Einzelheiten der Untersuchung der Ozonderivate des Butylens — wie Verhalten gegen

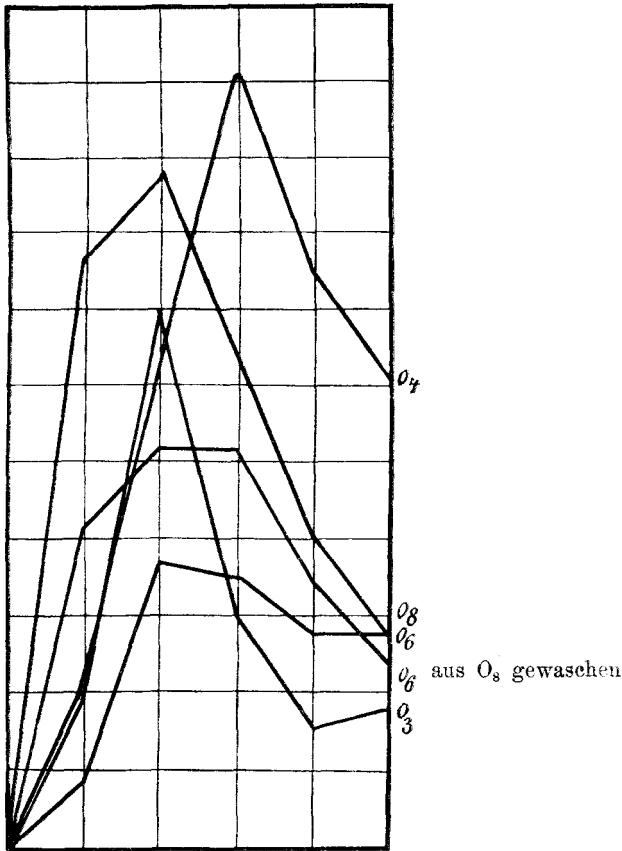


Fig. 2. Aktiver Sauerstoff.

Schwefeldioxyd, Brom u. a. m. — sei auf den Inhalt der Dissertation des Hrn. Evers verwiesen, doch sei bemerkt, daß manche der dort mitgeteilten Tatsachen sich nicht mit den hier publizierten decken, weil nach Anschluß der Arbeit noch eine Anzahl Korrekturen bei der experimentellen Revision nötig wurden.

II. Über das Verhalten einiger Arylolefine gegen Ozon.

In Gemeinschaft mit *Erik Riedl v. Riedenstein*.

I. Allylbenzol.

Dieser Kohlenwasserstoff läßt sich bequem aus Magnesiumbrombenzol und Allylbromid nach Tiffeneau¹⁾ darstellen. Über Natrium siedet er bei 156—157°

Verhalten des Allylbenzols gegen Reinozon.

Je 5 g Allylbenzol werden in 50 g reinem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit gewaschenem Ozon (vgl. vorige Abhandlung) so lange behandelt, bis eine Probe der Flüssigkeit Brom-Eisessig nicht mehr entfärbt. Der Tetrachlorkohlenstoff wird darauf im Vakuum abdestilliert und das als Rückstand hinterbliebene Rohozonid im Vakuum zur Entfernung der letzten Spuren des Tetrachlorkohlenstoffs getrocknet, die Ausbeute betrug dann im Durchschnitt 6,5 g eines farblosen Öls von Glycerinkonsistenz, welches einen stechenden, die Schleimhäute reizenden Geruch besitzt. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft es heftig und zeigt sonst alle für die Ozonide charakteristischen Reaktionen.

Zur weiteren Reinigung wurde das Öl zuerst bei einem Druck von 10 mm destilliert. Hier ging ein farbloses Öl unter ständigem Steigen des Thermometers über, bis sich bei etwa 98° stärkere Zersetzungserscheinungen bemerkbar machten. Die von 70—80° übergegangene Fraktion schied Jod aus Jodkalium ab, reduzierte Fehlingsche Lösung und besaß einen stechenden, an den des Phenylacetaldehyds erinnernden Geruch. Eine Analyse dieses Präparats zeigte denn auch an, daß hier nicht mehr das normale Ozonid, sondern ein Zersetzungsprodukt desselben vorlag, nämlich ein Gemisch von Phenylacetaldehyd mit seinem Peroxyd.

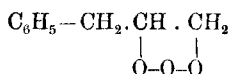
¹⁾ Compt. rend. **139**, 481 (1904).

0,1984 g gaben 0,5416 CO₂ und 0,1236 H₂O.

	Ber. für C ₆ H ₅ CH ₂ .CHO	Gef.
C	76,19	74,45
H	6,34	6,96

Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, zur Destillation des Ozonids niedrigere Drucke anzuwenden.

Normales monomeres Phenylallylozonid.



Zur Isolierung dieser Verbindung wird das Rohozonid in Portionen von 3 g aus dem Wasserbad bei bei 65—85° Heiztemperatur unter 0,4—0,8 mm Druck (Gerykölpumpe) destilliert. Es ergaben sich hierbei folgende Fraktionen:

- I. Vorlauf von 30—45° wenige Tropfen, entfärbten Brom, anscheinend Allylbenzol.
- II. Fraktion 63—71° 1 g.
- III. Rückstand 1,5 g.

Mehrere Portionen der II. Fraktion wurden vereint und nochmals wie oben angegeben destilliert. Man erhielt so eine leicht bewegliche, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, Siedep. 67—71° unter 0,4—0,8 mm Druck, deren intensiver Geruch weniger stechend als der des Rohozonids ist. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es nur schwach. Von den meisten organischen Lösungsmitteln wird es leicht aufgenommen, es zeigt die bekannten Ozonidreaktionen.

- I. 0,1462 g gaben 0,3579 CO₂ und 0,0827 H₂O.
- II. 0,1297 g „ 0,3163 CO₂ „ 0,0704 H₂O.
- III. 0,1616 g „ in 15,55 Eisessig: 0,27° Depr.

	Ber. für	Gef.		
	C ₉ H ₁₀ O ₃	I	II	III
C	65,06	66,76	66,51	—
H	6,02	6,32	6,07	—
M	166	—	—	150

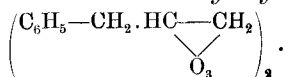
Molekularrefraktion: $d_{21}^{21} = 1,1362$;

$n_D^{21} = 1,51761$; $n_\alpha = 1,51371$; $n_\gamma = 1,53722$.

	Ber.	Gef.
MR _D	43,19	44,26
Molekulardispersion: M ₇ — M _α	1,437	1,678

Bei der Berechnung wurden für den Benzolkern die Werte für drei Äthylenbindungen und für die O₃-Gruppe diejenigen für drei Athersauerstoffe eingesetzt.¹⁾

Normales dimeres Phenylallylozonid,



Dieses Produkt findet sich als dickes farbloses Öl im Rückstand von der Vakuumdestillation. Direkt der Analyse unterworfen zeigten die Befunde (I) ähnliche Abweichungen von den berechneten Werten, wie diejenigen des monomeren Ozonids. Deshalb wurde der Sirup, da er sich nicht destillieren ließ, sondern beim Erhitzen heftig explodierte, aus Essigester mit Petroläther dreimal umgefällt. Die Ausbeute betrug dann nur 2,1 g aus 8,9 Rohozonid. Die Analysenresultate des gereinigten Präparats (II) zeigten aber nun nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator sehr befriedigende Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

- I. 0,1246 g gaben 0,3057 CO₂ und 0,0684 H₂O.
 0,1536 g „ in 15,10 Eisessig: 0,13 Depr.
 II. 0,1295 g „ 0,3103 CO₂ und 0,0701 H₂O.
 0,2891 g „ in 15,10 Eisessig: 0,23 Depr.

	Ber. für	Gef.	
	(C ₉ H ₁₀ O ₃) ₂	I	II
C	65,06	66,92	65,35
H	6,02	6,14	6,05
M	312	305,2	324

$$d_{21}^{21} = 1,1766; n_D^{21} = 1,54216 \text{ (Analyse I)}$$

¹⁾ Da die Analysenwerte darauf hindeuten, daß den Präparaten etwas Phenylacetaldehyd beigemischt war, so darf man eine besonders gute Übereinstimmung bei der Entwicklung der Molrefraktion und Dispersion nicht erwarten. Nach meiner Meinung besteht aber kein Zweifel, daß bei einigem Geschick ein ganz reines Präparat zu gewinnen gewesen wäre.

Das dimere Ozonid ist ein zähflüssiger farbloser Sirup, der schwerer löslich als das monomere Liquidum ist. Im Paraffinbade in einem kleinen Röhrchen erhitzt, zeigt er bei 100° keine Veränderung, bei 100—104° steigende Gasentwicklung, bei 104—106° Explosion.

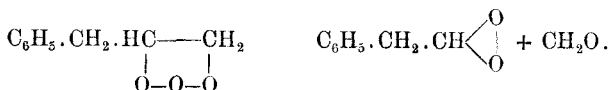
Spaltung der beiden Phenylallylozonide.

Die beiden Ozonide sind in heißem Wasser nur wenig löslich und werden auch bei längerem Kochen damit wenig verändert. Die Spaltung gelingt aber leicht durch Erhitzen in Eisessiglösung. Dazu wurden je 5 g Ozonid in Eisessig eine halbe Stunde im Wasserbade erhitzt. Nachdem die lebhaft Gasentwicklung nachgelassen hat, wurde die Reaktionsmasse direkt im Vakuum destilliert.

Fraktion I, von 40—70° unter 12 mm Druck übergehend, enthielt noch Eisessig und etwas Formaldehyd, welcher sich durch sein Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 151° nachweisen ließ.

Fraktion II, von 70—90° siedend, betrug 2 g und besaß den charakteristischen Geruch nach Phenylacetaldehyd. Da er aber noch Jod aus Jodkalium in Freiheit setzte, so lag hier kein reiner Aldehyd, sondern hauptsächlich das Phenylacetaldehydperoxyd vor, von dem es nicht gelingt, ein krystallisiertes Hydrazon, Oxim oder Semicarbazon zu bereiten.

Fraktion III, von 90—160° siedend, betrug 1 g, erstarrte zu einem Krystallbrei, der auf Ton abgepreßt und aus heißem Wasser umkrystallisiert, farblose Tafeln lieferte, die den Schmelzpunkt von 76° und die Eigenschaften der Phenylessigsäure besaßen. Daraus geht hervor, daß die Spaltung bei beiden Ozoniden hauptsächlich nach der Peroxydumlagerung vor sich geht.



Es sei noch bemerkt, daß bei dem Versuche, das monomere Ozonid durch Erhitzen mit 6prozentiger Kalilauge zu spalten, eine sehr heftige Explosion eintrat, welche den weiteren Verfolg der Reaktion vereitelte.

Verhalten des Allylbenzols gegen Rohozon.

Ganz anders als in der geschilderten Weise verhält sich das Allylbenzol gegen nicht gewaschenes 14prozentiges Ozon. 3 g wurden in Hexan so lange damit behandelt, bis eine Probe der Lösung Brom-Eisessig nicht mehr entfärbte. Dabei scheidet sich allmählich ein farbloses dickflüssiges Ozonid ab. Das überstehende Hexan wurde dekantiert, der Sirup dreimal aus Essigester und Petroläther umgefällt und bis zur Konstanz im Vakuum-exsiccator getrocknet. Das so gereinigte Produkt bildete eine sehr explosive feste weiße Masse von äußerst penetrantem, die Schleimhäute reizendem Geruch. Aus der Analyse geht hervor, daß mit starkem Ozon erheblich mehr Sauerstoff als bei den früheren Versuchen eingetreten ist. Das Produkt war aber nicht rein zu erhalten.

0,1344 g gaben 0,2596 CO₂ und 0,0822 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₀ O ₆	C ₉ H ₁₀ O ₅	Gef.
C	50,46	54,54	52,68
H	4,67	5,05	6,84

Bei dem Versuch, die Substanz im Vakuum zu destillieren, erfolgte heftige Explosion. Auch bei der Ozonisation in Tetrachlorkohlenstofflösung erhielt man ein ganz ähnliches Produkt, welches auch nicht besser zu reinigen war.

Anscheinend ist Ozon in den Benzolkern eingetreten, da bei der Spaltung ganz andere Resultate als bei den anderen Ozoniden gewonnen wurden. Wäre nämlich ein Oxozonid entstanden, so hätte man ebenfalls Phenylacetaldehydperoxyd und Phenylelessigsäure beobachten müssen. Statt dessen traten dicke, braune, stark reduzierende Öle auf, anscheinend durch Zertrümmerung des Benzolkerns gebildete Polyaldehyde.

*Propenylbenzol.*¹⁾

Verhalten gegen Reinozon. 3 g Kohlenwasserstoff werden in Tetrachlorkohlenstofflösung mit gewaschenem Ozon behandelt, bis Brom-Kisessig nicht mehr entfärbt wird. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleibt ein gelblich gefärbtes Öl, welches sich sofort zu zersetzen beginnt. Nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei von Benzoesäure, das Ozonid läßt sich nicht isolieren.

Verhalten gegen Rohozon. Mit starkem Ozon verhält sich das Propenylbenzol in demselben Lösungsmittel etwas anders, es scheidet sich schon beim Ozonisieren teilweise ein dickes Öl ab, ein anderer Teil kann durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnen werden. Die Produkte sind ebenfalls äußerst zersetzlich und enthalten nach der Analyse mehr Sauerstoff, als sich für ein Monozonid berechnet. Bei der Spaltung liefern sie keine Benzoesäure, woraus sich darauf schließen läßt, daß auch der Benzolkern bei der Ozonisation angegriffen wurde.

Umlagerung des Allylbenzols in Propenylbenzol.

J. F. Eykman²⁾ hat gezeigt, daß Safrol in Iso-safrol durch Kochen mit alkoholischem Kali umgelagert wird, ebenso verhalten sich die verwandten Verbindungen. Ich konnte aber keine Notiz darüber finden, ob derselbe Versuch schon auf das Allylbenzol ausgedehnt worden ist. Tatsächlich läßt sich das Allylbenzol ganz glatt in Propenylbenzol nach der Methode von Eykman umlagern, wie man mit Ozon leicht nachweisen kann.

10 g Allylbenzol wurden 14 Stunden mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade gekocht. Nach der Neutralisation wurde zuerst der Alkohol im Vakuum abdestilliert, der Rückstand ausgeäthert, der bei 73—74° unter 15 mm Druck siedende Anteil in Tetrachlorkohlenstoff mit gewaschenem Ozon bis zur Sättigung behandelt.

¹⁾ Klages, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 621 (1903).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 855 (1890).

Das auf die vorhin beschriebene Weise isolierte Ozonid war sehr zersetzlich und lieferte, mit Wasserdampf behandelt, neben wenig Allylbenzolozonid reichliche Mengen von Benzoesäure. Hierdurch war der Nachweis erbracht, daß die Umlagerung tatsächlich erfolgt war.

Methovinylbenzol.¹⁾

Man gewinnt die beste Ausbeute an diesem Kohlenwasserstoff, wenn man das Phenylmethylcarbinol, das bei der Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf Acetophenon zunächst entsteht, mit Salzsäuregas sättigt und dann das Chlorid im Einschlußrohr mit Pyridin auf 120° erhitzt. Man erhält etwa 70 Proz. der Theorie des bei 161—162° siedenden Kohlenwasserstoffes.

Verhalten gegen Reinozon

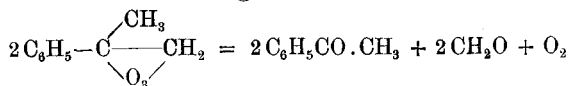
Das Methovinylbenzol wurde genau in der vorher beschriebenen Weise mit gewaschenem Ozon behandelt. Das Ozonid, ein zähflüssiges Öl, ist etwas beständiger als dasjenige des Propenylbenzols. Eine Reinigung konnte aber nicht vorgenommen werden, da nach kurzer Zeit Zersetzung eintrat. Immerhin zeigte eine Elementaranalyse deutlich an, daß das normale Ozonid, wahrscheinlich ein Gemenge von Mono- und Dimerem vorlag.

0,1254 g gaben 0,3116 CO₂ und 0,0673 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₀ O ₃	Gef.
C	65,06	67,77
H	6,02	6,00

Spaltung des Ozonids.

Nach der Gleichung



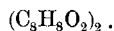
waren hier Acetophenon und Formaldehyd zu erwarten. Tatsächlich wurde außer diesen Körpern noch ein festes

¹⁾ Klages, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2636 (1902); Tiffeneau Compt. rend. **139**, 481 (1904).

Produkt beobachtet, das ich als dimolekulares Acetophenonperoxyd ansprechen möchte. 6,6 g Rohozonid wurden in 20 g Eisessig so lange erhitzt, bis die Gasentwicklung nachgelassen hatte. Nach dem Erkalten schieden sich lange farblose Nadeln ab, die getrocknet bei 182—183° schmolzen. Das Filtrat wurde im Vakuum fraktioniert, die I. Fraktion 40—60° unter 10 mm Druck bestand hauptsächlich aus Eisessig und Formaldehyd, die II. vom Siedep. 70—120° aus fast reinem Acetophenon, die III. vom Siedep. 157—165° bildete ein braunes Öl, welches beim Erkalten zum Teil krystallisierte. Die Krystalle schmolzen nach dem Abpressen auf Ton ebenfalls bei 182—183° und wogen mit dem ersten Anteil vereinigt 1,25 g.

Wenn man das Methovinylnbenzol nicht in Tetrachlorkohlenstoff, sondern in Eisessig ozonisiert und dann, ohne das Ozonid zu isolieren, direkt durch Erhitzen spaltet, erhält man den krystallisierten Körper merkwürdigerweise nicht, sondern nur Formaldehyd bzw. Ameisensäure und Acetophenon. Aus 5 g Kohlenwasserstoff wurden so 3,3 g Roh-Acetophenon gewonnen, welche beim Destillieren 2,6 g reines bei 195—200° siedendes Präparat ergaben.

Untersuchung des krystallisierten Körpers



Der Körper wird von Eisessig, Äther, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton in der Kälte schwer, leichter beim Erhitzen aufgenommen, peroxydartige Reaktionen lassen sich nicht nachweisen. Er wurde vor (I) und nach dem Umkrystallisieren (II) analysiert, wozu er im Vakuum bei 100° getrocknet worden war.

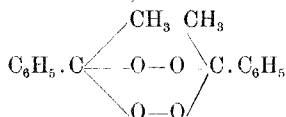
- I. 0,1047 g gaben 0,2720 CO₂ und 0,0494 H₂O.
 II. 0,1297 g „ 0,3378 CO₂ „ 0,0654 H₂O.
 III. 0,2760 g „ in 21,20 Aceton (Siedep. 56,55°): 0,09° Erhöhung. (Rieber-Apparat.)

	Ber. für	Gef.		
	(C ₈ H ₈ O ₂) ₂	I	II	III
C	70,7	70,85	71,03	—
H	5,9	5,27	5,64	—
M	272	—	—	260,4

Der Körper ist außerordentlich beständig, er wird weder durch Kochen mit Kalilauge noch mit Chlorwasserstoffsäure oder rauchender Salpetersäure verändert. Nur beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure trat Verkohlung ein.

Auch beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bis 340° blieb er größtenteils unverändert, indem er aus der Schmelze heraus sublimierte. Indessen hatte sich eine kleine Menge Öl gebildet, welches ich nach Geruch und Eigenschaften für Acetophenon ansprechen zu können glaube.

Obwohl diese Verbindung nicht die Reaktionen eines Peroxyds anzeigt, kommt für sie doch sehr wahrscheinlich die Konstitution eines dimolekularen Peroxyds des Acetophenons in Betracht, und ihr Auftreten



bei der Spaltung des Ozonids wäre dann leicht zu erklären.

Wenn man bei der Behandlung des Methovinylbenzols mit gewaschenem Ozon den Punkt der Sättigung vermittelt der Bromentfärbungsmethode nicht genau einhält, sondern länger ozonisiert, so beobachtet man andere als die angegebenen Resultate. Es scheidet sich aus der Tetrachlorkohlenstofflösung allmählich ein bräunliches Öl ab, welches vom Lösungsmittel durch Abgießen befreit, aus Essigester mit Petroläther umgefällt und getrocknet wurde. Das so erhaltene zähe gelbliche Öl war sehr explosiv und zeigte die typischen Ozonideigenschaften. Eine Elementaranalyse bestätigte die Vermutung, daß hier ein Gemenge von kernsubstituierten Ozoniden vorlag.

0,0885 g gaben 0,1474 CO₂ und 0,0335 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₀ O ₆	Gef.
C	50,46	45,42
H	4,76	4,23

Da das Methovinylnbenzol so leicht bereits mit gewaschenem Ozon überozonisiert wird, erübrigt sich die Untersuchung seines Verhaltens gegen starkes Ozon (Rohozon).

Anschließend sei bemerkt, daß ich noch eine ganze Reihe von Phenolderivaten des Allyl- bzw. des Propenylbenzols, wie Anethol, Eugenol usw. in ähnlicher Weise auf ihr Verhalten gegen gewaschenes und Rohozon geprüft habe. Dabei erhielt ich keine sehr befriedigenden Resultate, da die Phenole außerordentlich leicht außer mit der Doppelbindung der Seitenkette auch Kernadditionen mit dem Ozon eingehen.¹⁾ Diese Untersuchungen sollen noch fortgesetzt werden.

¹⁾ Vgl. die Dissertation.

(Geschlossen am 5. Juli 1912.)