

JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

410. Band.

Über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen;

von *C. Harries*.

[Vierte zusammenfassende Abhandlung.]

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingelaufen am 12. April 1915.)

Meine bisherigen Untersuchungen¹⁾ über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen sind im wesentlichen nach drei Richtungen ausgeführt worden, nämlich: in erster Linie um den Reaktionsverlauf bei der Einwirkung des Ozons festzustellen, wobei auch die Beantwortung der Frage nach der Zusammensetzung des Rohozons einbezogen wurde. In zweiter Linie um diese Reaktion zur Konstitutions- und Konfigurationsbestimmung von ungesättigten Körpern zu benutzen, nachdem sie in allen Hauptzügen aufgeklärt war. Hierbei handelte es sich meistens um die Festlegung der noch unsicheren Lage ihrer Doppelbindungen. Endlich um die Reaktion zur präparativen Bereitung von neuen Körpern anzuwenden, welche auf bisher betretenen Wegen nicht zugänglich waren. — Auch in der letzten Zeit sind eine Anzahl von Arbeiten entstanden, welche noch einige hierbei offen gebliebene Probleme zu lösen versuchten. — Ehe ich aber die bemerkenswertesten Resultate der-

¹⁾ Diese Annalen 343, 311 (1905); 374, 288 (1910); 390, 236 (1912).

selben bespreche, fasse ich kurz noch einmal die allgemeinen Ergebnisse der Ozonreaktion zusammen.

Betrachtungen über die Ozonreaktion im allgemeinen.

Ein Fachgenosse hat kürzlich behauptet, die Ozonreaktion wäre lange nicht so anwendbar wie die Wasserstoffreduktion mit katalytisch wirkenden Metallen. Ich habe mich bisher stets gehütet, einen solchen Vergleich zu ziehen. Da diese beiden Reaktionen aber nun einmal in Parallele gesetzt worden sind, möchte ich mich über ihre Vorzüge und Nachteile eingehender aussprechen. — Allerdings kann man zugestehen, daß eine gewisse Ähnlichkeit in ihrer Anwendbarkeit besteht. In beiden Fällen bringt man außer dem Wasserstoff oder Sauerstoff nichts herein, was die Isolierung der Reaktionsprodukte später erschweren könnte. Weiter lassen sich auch überall, wo man mit Wasserstoff und Platin oder Palladium hydrieren kann, Ozonide herstellen und selbst die Reaktionsphasen verlaufen ähnlich. So hat Willstätter¹⁾ gezeigt, daß *Naphthalin* mit Platin und Wasserstoff nur an einem Kern unter Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff zu *Tetrahydronaphthalin* hydriert wird, während früher festgestellt wurde, daß *Naphthalin* ein Diozonid²⁾ liefert. Willstätter zog aus seinen Ergebnissen für die Konstitution des *Naphthalins* ähnliche Schlußfolgerungen wie ich früher. Man kann sagen, daß man überall da, wo sich ein Körper katalytisch hydrieren läßt, auch Ozonderivate aus ihnen erhalten wird, aber nicht umgekehrt. Z. B. war bisher alle Mühe vergeblich, den *Kautschuk* zu hydrieren, obwohl sich die Einwirkung des Ozons außerordentlich leicht vollzieht. In dieser Richtung ließen sich noch mehrere Beispiele auffinden. Ein wesentlicher Vorzug der katalytischen Hydrierungsmethode nach Paal, Skita und Willstätter besteht in ihrer äußerst bequemen und wohlfeilen Anwendbarkeit, während der komplette Ozon-

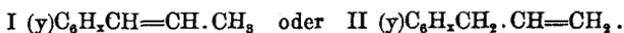
¹⁾ Willstätter und Hatt, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1471 (1912).

²⁾ Diese Annalen 343, 337 (1905).

apparat eine kostspielige Einrichtung verlangt, die sich nicht jedes Laboratorium leisten kann. Außerdem ist die Bearbeitung der Ozonide schwieriger und verlangt von Fall zu Fall eine individuelle experimentelle Behandlung. Von Fachgenossen, die die Methode anwenden wollten und keine Erfolge damit erzielen konnten, wurde gewöhnlich der Fehler begangen, daß sie nicht genügend Material opfern mochten, um die Untersuchung durchzuführen. Bei Anwendung von Permanganat oder Chromsäure hätten sie aber im gleichen Falle sicher stets viel mehr Material verschwenden müssen.

In technischer Beziehung kann die neue Hydrierungsmethode als geradezu ideal bezeichnet werden und mit ihrer Hilfe ist Außerordentliches geleistet worden. Ich erinnere an die Hydrierung der Phenole zu Ketohexamethylenen nach Sabatier und die Härtung öligler Fette. Die Ozonmethode kann auf solche Erfolge noch nicht zurückblicken, das Ozon stellt sich immer noch zu teuer und läßt sich auch im großen unbequem anwenden, doch wird sich dies wohl in Zukunft auch ändern.

Es sei mir aber gestattet, einige unbedingte Vorzüge der Ozonmethode hervorzuheben. Nach meiner Meinung besitzt die Hydrierungsmethode im wesentlichen nur Wert in präparativer Hinsicht, indem sie gestattet, neue Körper direkt aus den ungesättigten Verbindungen herzustellen. Über die Stellung der Doppelbindung erfährt man durch die Hydrierung nichts. Mit Hilfe des Ozons gelingt es aber auch diese Stellung genau festzulegen. Gesetzt den Fall, man sollte die Lage der Doppelbindung in einem aromatischen Körper mit ungesättigter Seitenkette ermitteln



Durch Hydrierung kann ich nur erfahren, daß eine Doppelbindung überhaupt in der Seitenkette liegt, aber nicht ihren Ort. Bei der Ozonierung kann ich schon aus dem leicht oder schwer zersetzlichen Charakter des Ozonids ersehen, ob die Doppelbindung I oder II vor-

handen ist¹⁾, sicherer natürlich durch die Isolierung der Spaltprodukte. Man kann daher ruhig sagen, die Ozonmethode ist nicht nur allgemeiner anwendbar als die Hydrierungsmethode, sondern sie dringt viel tiefer in das Wesen der Verbindung ein.

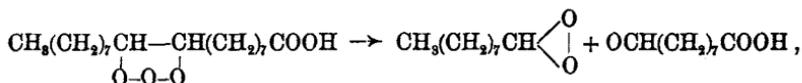
Zweierlei Schwierigkeiten bei ihrer Anwendung, welche sich im Laufe der Zeit öfters unbequem bemerkbar gemacht haben, möchte ich aber nicht unerwähnt lassen. Lange Zeit war es unmöglich, bei gewissen Körperklassen, besonders Alkoholen der Terpenkörper und ungesättigten Phenolen, einheitliche normale Ozonderivate herzustellen. Dieses Problem erscheint aber jetzt als gelöst, nachdem gezeigt worden ist, daß man das Rohozon vor dem Einleiten mit 5prozentiger Natronlauge und konz. Schwefelsäure waschen und weiter in solchen Fällen in sehr verdünnter Lösung arbeiten muß.²⁾ Es hat sich bei diesen Untersuchungen beweisen lassen, daß starkes Ozon wie z. B. beim *Cholesterin*, *Terpineol* u. a. m. wasserabspaltend wirken kann und man dann Ozonderivate von zweifach ungesättigten Körpern erhält. — Sodann erhielt man bei cyclischen hydrierten Kohlenwasserstoffen Ozonide, deren Zusammensetzung zwischen denen des normalen (O_3) und des Oxozonids (O_4) lag. Durch richtige Behandlung, die eben geschildert, gelingt es jetzt in fast allen Fällen, je nach Wunsch die normalen oder die Oxozonide zu gewinnen.

Die zweite Schwierigkeit, die auch jetzt noch nicht vollständig behoben ist, besteht darin, daß bei der Zerlegung der Ozonide durch Wasser oder Eisessig häufig sehr beständige Peroxyde der Aldehyde oder Ketone auftreten können, deren Existenz man vor der Ozonreaktion überhaupt nicht kannte. Sind diese Peroxyde krystallisierbar wie z. B. das Nonylaldehydperoxyd aus Ölsäureozonid³⁾

¹⁾ Harries, diese Annalen 374, 306 (1910).

²⁾ Harries und Seitz, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 941 (1912); Harries und Haarmann, ebenda 48, 32 (1915).

³⁾ Harries und Frank, diese Annalen 374, 364 (1910).



so ist die Verbindung verhältnismäßig einfach aufzuklären. Unangenehmer liegt die Sache, wenn ölige Peroxyde entstehen, die meistens Gemische mit den öligen Aldehyden bilden und durch ihre Oxydationsfähigkeit verhindern, daß man diese mit den gewöhnlichen Reagenzien, wie Phenylhydrazin, Semicarbazid und Hydroxylamin in fester Form abscheiden kann.

In solchen Fällen sind zwei Möglichkeiten vorhanden, entweder man zerstört die Peroxyde mit Alkali oder Alkalicarbonaten und führt sie dadurch in die zugehörigen Ketone oder Säuren über — die Aldehyde werden allerdings hierbei meistens verharzt — oder man reduziert die Ozonide in ätherischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure. Letztere Methode haben wir kürzlich mit Erfolg bei den Phenolen mit ungesättigter Seitenkette¹⁾ angewendet, sie führt zur Erhaltung der Aldehyde.

Für die präparative Weiterbehandlung der Spaltungsprodukte der Ozonide und ihre Isolierung, namentlich wenn es sich um zahlreiche Möglichkeiten handelt, ist zu empfehlen, die neulich ausgetroffene Methode anzuwenden, die darin besteht, daß man die wäßrige Lösung, in welcher die Ozonide bis zur Zersetzung gekocht wurden, sofort mit gefällttem Calciumcarbonat neutralisiert, auf welchem Wege man die neutralen von den sauren Bestandteilen trennt und eine verharzende Einwirkung der letzteren auf die ersteren beim Eindampfen herabsetzt.²⁾

Zur Charakteristik der Ozonide.

In der dritten Abhandlung habe ich gemeinschaftlich mit Evers³⁾ gezeigt, daß das symmetrische Butylen vier verschiedene Ozonderivate zu liefern vermag, nämlich

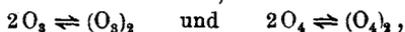
¹⁾ Harries und Haarmann, a. a. O.

²⁾ Harries und Fonrobert, diese Annalen 406, 206 (1914).

³⁾ Harries und Evers, diese Annalen 390, 238 (1912).

mit gewaschenem Ozon ein destillierbares normales *monomeres Ozonid* $(\text{CH}_3\text{CH})_2\text{O}_3$, dann ein dickköliges dimolekulares, nicht destillierbares Ozonid derselben Zusammensetzung, welches gleichzeitig mit dem ersteren entsteht. Mit ungewaschenem Ozon bildet sich ein destillierbares *monomeres Oxozonid* $(\text{CH}_3\text{CH})_2\text{O}_4$ und gleichzeitig ein *dimeres Dioxozonid*, welches sich analog dem dimolekularen normalen Ozonid verhält. — Ich weise aber darauf hin, daß die Resultate der Molekulargewichtsbestimmungen, welche nach der kryoskopischen Methode erzielt wurden, nicht einwandfrei erscheinen, weil sich die Verbindungen in Lösung sehr leicht zersetzen. Mit Sicherheit kann man aber sagen, daß die dickköligen im Gegensatz zu den flüssigen Ozoniden polymer sind.

Ich habe damals die Vermutung ausgesprochen, daß das Ozon wie das Oxozon bei niederer Temperatur möglicherweise dimolekular seien,



und sich als dimolekulare Verbindungen anlagern. Wenn diese Annahme richtig ist, so müßten sich bei starkem Abkühlen mehr von den polymeren Ozoniden und Oxozoniden als von den flüssigen bilden, während umgekehrt bei steigender Temperatur eine Zunahme der letzteren zu Ungunsten der ersteren erfolgen sollte.

In der Tat scheinen die dahingehenden Experimente für diese Annahme zu sprechen.

Seitz¹⁾ fand bei der Wiederholung der Versuche von H. Neresheimer²⁾ über die Ozonisierung des *Pinens* folgende Verschiebung:

	bei etwa 12°	0°	bei - 20°
festes Ozonid . .	0,3 Proz.	3,5 Proz.	18,5 Proz.
flüssiges Ozonid .	99,7 „	96,5 „	81,5 „

Beim Wiederholen der Versuche über das *Cyclohexen*³⁾

¹⁾ Inaug.-Diss. Kiel 1913.

²⁾ Harries und H. Neresheimer, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 38 (1907).

³⁾ Harries und v. Splava-Neyman, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3552 (1908).

fand Seitz neu ein dünnflüssiges destillierbares also monomeres Ozonid; dieses entstand bei 10—12° in einer Ausbeute von 14—17 Proz., bei 0° aber nur in 6,6 prozentiger Ausbeute, das andere war festes polymeres Ozonid.

Wagner¹⁾ konnte, als er das von Tank²⁾ zuerst bearbeitete *Cyclopenten* unter gleichen Gesichtspunkten ozonisierte, analoge Beobachtungen machen.

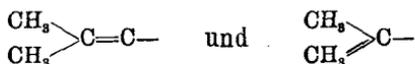
Beim Ozonisieren des Cyclopentens in Chloräthyl bei tiefer Temperatur erhielt er ein krystallinisches normales polymeres Ozonid neben Spuren einer monomeren Verbindung; ozonisierte er aber bei einer Temperatur von + 5 bis 10°, so bildete sich öliges, anscheinend monomeres Ozonid. Diese Resultate regen an, das Ozon selbst daraufhin zu untersuchen, ob es bei niederer Temperatur eine andere Molekulargröße als bei Zimmertemperatur, bei der Ladenburg seine Molbestimmungen ausführte, besitzt.

Zur Beurteilung der Frage, ob bei der Einwirkung des Ozons eine Umlagerung der Doppelbindung eintreten kann.

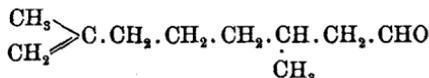
Die Beantwortung dieser Frage, ob bei der Einwirkung des Ozons ein Bindungswechsel ähnlich wie bei derjenigen des Permanganats eintreten kann, ist wichtig, weil darin letzten Endes die Zuverlässigkeit der Anwendung der Ozonreaktion für die Konstitutionsbestimmung enthalten ist. Allerdings sind die Fälle, wo eine Umlagerung vor sich gehen kann bzw. wo der Verdacht vorliegt, daß durch das Ozon eine Umlagerung bewirkt worden ist, verhältnismäßig wenig zahlreich. Es handelt sich, soweit nach unseren umfangreichen Untersuchungen bisher beobachtet worden ist, hauptsächlich um die Gruppierung

¹⁾ Inaug.-Diss. Kiel 1913.

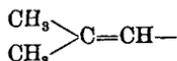
²⁾ Harries und Tank, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1701 (1908).
Über eine ähnliche Untersuchung, das *Methylecyclopenten* betreffend, siehe H. Berger, Inaug.-Diss. Kiel 1914.



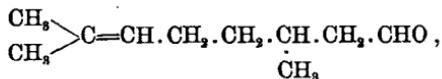
wie sie bei den Terpenkörpern offenen und isozyklischen Charakters mitunter vorkommt. Das beste Beispiel, um über diese Verhältnisse Klarheit zu erhalten, bildet das *Citronellal*, für dessen Konstitution ich früher die Formel



wahrscheinlich gemacht habe.¹⁾ — Bei der Einwirkung wässerigen Permanganats²⁾ erhält man hier immer insofern eindeutige Resultate, als man nur Abkömmlinge der Gruppierung



erhält. Nur mit Permanganat in Acetonlösung lassen sich Zwischenprodukte isolieren, auf die ich nachher näher eingehen will. Auch bei der Einwirkung des Ozons gewinnt man Ergebnisse, wie schon früher gezeigt worden ist, die ähnlich wie beim Permanganat verlaufen, aber immerhin darauf hindeuten, daß im *Citronellal* ein Gemisch von Verbindungen vorliegt. Man kann nämlich nach diesen Untersuchungen³⁾ aus der Menge von Aceton bzw. Acetonsuperoxyd und β -Methyladipinsäure, welche zunächst als einzig faßbare Spaltungsprodukte isoliert wurden, auf einen Gehalt von mindestens 40 Proz. der Verbindung



des sogenannten *Rhodinal*s schließen.

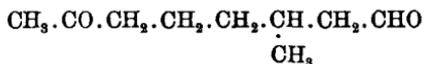
Da diese Untersuchungen nicht hinreichende Klarheit gebracht haben, setzte ich sie mit meinem Schüler Georg

¹⁾ Harries und Schauwecker, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2981 (1901).

²⁾ Tiemann und Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 903 (1896).

³⁾ Harries und Himmelmann, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2187 (1908).

Wagner¹⁾ fort. Wir ließen Ozon, nicht wie früher direkt auf den Aldehyd einwirken, sondern auf dessen *Dimethylacetal*. Aber auch die Spaltung des Ozonids des Dimethylacetals führte nicht zu dem gewünschten Ergebnis, weil im wesentlichen nur Acetonsperoxyd und β -Methyladipinsäure nachzuweisen waren. Es gelang allerdings, noch einen neuen Körper aus den Spaltungsprodukten herauszudestillieren, für den Wagner die Formel eines Ketoaldehyds annahm:



Dieses Produkt müßte identisch sein mit dem Ketoaldehyd, der früher durch Oxydation des Dihydroxycitronellalacetals mit Chromsäure in kleiner Menge erhalten wurde,²⁾ war es aber nicht, denn der vermeintliche Ketoaldehyd lieferte nur ein Monosemicarbazon. Wagner konnte diesen Befund noch nicht erklären. — Sowohl Himmelmann als auch Wagner beobachteten bei der Ozonidzersetzung das Auftreten von Peroxyden, die bei der Trennung der Spaltprodukte durch Destillation im Vakuum sich teilweise in Säuren umlagerten und als solche verharzend auf die neutral reagierenden Anteile einwirkten. Festgestellt wurde ferner von Wagner, daß bei der Zerlegung des Ozonids des *Citronellaldimethylacetals* durch Wasser die Acetalgruppen abgespalten werden, daß also das Ziel, die Aldehydgruppe durch Acetalisierung vor den Veränderungen zu schützen, nicht erreicht worden war.

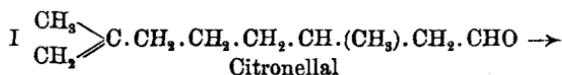
Da bei der Untersuchungsmethode der Zersetzungsprodukte der Ozonide in den letzten Jahren wesentliche Verbesserungen erzielt worden sind, die namentlich darauf hinausgingen, die verharzende Wirkung der Säuren und Peroxyde auf die entstehenden Aldehyde und Ketone aufzuheben und die Peroxyde, wie vorhin geschildert

¹⁾ G. Wagner, Inaug.-Diss. Kiel 1913.

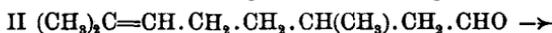
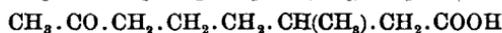
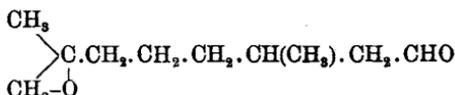
²⁾ Harries und Schauwecker, a. a. O.

wurde, zu zerstören, so griff ich das Problem in Gemeinschaft mit Friedrich Comberg¹⁾ von neuem an. — Wir sind, wenn auch nicht zu erschöpfenden, so doch zu wesentlich besseren Resultaten gelangt. *Hierbei ist auch eine ganz neue Reaktion bei der Zerlegung der Ozonide beobachtet worden*, auf die ich nachher zurückkomme.

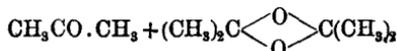
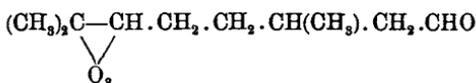
Wenn man die Resultate, welche bei Zerlegung des Citronellaldimethylacetalozonids erhalten werden, verstehen will, so ist es notwendig, sich zunächst einmal klar zu machen, welche Verbindungen überhaupt nach den beiden Formeln des *Citronellals* und *Rhodinal*s in Betracht kommen können. Es sind dies folgende, wenn man die Acetale außer Rücksicht läßt:



Citronellal



Rhodinal

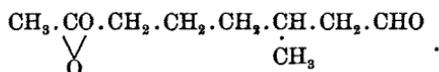


Obwohl das Auftreten dieser zahlreichen Verbindungen schon genügend Schwierigkeiten für ihre Trennung und Identifizierung gemacht haben würde, hat die Unter-

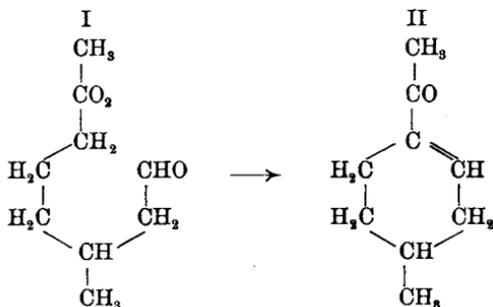
¹⁾ Inaug.-Diss. Kiel 1914.

suchung gelehrt, daß diese Möglichkeiten durchaus nicht die einzigen sind, sondern daß auch noch Zwischenprodukte derselben, nämlich *Peroxyde* entstehen. Um diese zu entfernen, werden die Zersetzungsprodukte, welche sich nicht an Calciumcarbonat binden lassen, in ihren niedriger siedenden Anteilen mit 10 proz. Kaliumcarbonatlösung, in ihren höher siedenden, bei denen geringere Polymerisationsgefahr vorlag, mit 10 proz. Natronlauge behandelt. Aus den Peroxyden der Ketone bilden sich hierbei Ketone. Allerdings wirkt die Natronlauge kondensierend, und so ist es nicht verwunderlich, daß man an Stelle der offenen unter Abspaltung von Wasser cyclische Produkte erhält. Es sind so gefunden worden:

Von indifferenten Produkten, das Peroxyd des *Methyl-oktanonals*



Dieses geht durch Erhitzen mit Kalilauge in ein cyclisches Derivat über, das *Äthanoyl-4-methylcyclohexen* (-1), von folgender Formel



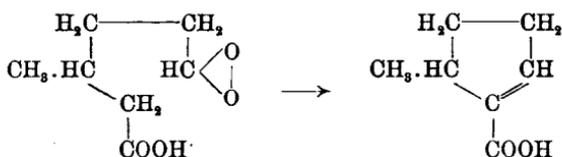
Die Konstitution dieser Verbindung II war leicht dadurch aufzuklären, daß sie sich als identisch erwies mit einem Keton, welches Wallach¹⁾ vor mehreren Jahren auf einem andern Wege gewonnen hatte. Wallach ging vom 1,4-Methylcyclohexenäthan aus. Dessen Nitrosylchlorid-Additionsprodukt wurde mittels Natriumacetat

¹⁾ Wallach und Evans, diese Annalen 360, 54 (1908).

Salzsäure entzogen. Das hierbei entstehende Oxim geht bei der Verseifung in das *Tetrahydro-p-acettoluol* über. Wagner hat dieses Keton schon in den Händen gehabt, aber für das Methyloctanonal gehalten.

Das Tetrahydro-p-acettoluol kann sich nur aus dem Ketoaldehydperoxyd der Formel I gebildet haben, welches seinerseits aus dem echten Citronellal bei der Oxydation durch Ozon entstehen muß.

Während so das Vorkommen des echten Citronellals im käuflichen Citronellal erwiesen worden ist, kann andererseits eine Reihe von Verbindungen erhalten werden, welche auf eine Beimischung an Rhodinal hindeuten (siehe die Übersicht S. 51). So erhielten wir außer der schon früher beobachteten β -Methyladipinsäure den Halbaldehyd derselben neben Acetonsuperoxyd, dann eine neue Säure, die wir als 5-Methylcyclopentencarbonsäure ansprechen und ihre Entstehung aus dem Halbperoxyd der β -Methyladipinsäure nach folgendem Schema erklären:



Auch der Dialdehyd selbst scheint sich zu bilden, denn es kann ein leicht flüchtiges Produkt isoliert werden, welches wahrscheinlich einen *Methylcyclopentaldehyd* darstellt, durch Wasserabspaltung aus dem *Methyladipindialdehyd* entstanden.

Diese Resultate würden darauf hindeuten, daß das Citronellal ein Gemisch von 2 Körpern ist. Himmelmann hatte schon angenommen, daß in demselben mindestens 40 Proz. *Rhodinal*, nach den aufgefundenen Quantitäten Acetonsuperoxyd einerseits und der Methyladipinsäure andererseits berechnet, vorliegen müsse.

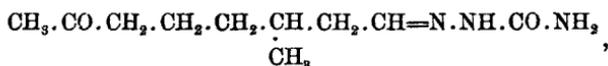
Da jetzt noch größere Mengen vom Halbaldehyd der β -Methyladipinsäure isoliert werden konnten, so stellt sich das Ergebnis anders dar und wir müssen danach be-

rechnen, daß das Verhältnis umgekehrt ist als bisher angenommen wurde, nämlich 60 Proz. *Rhodinal* und 40 Proz. *Citronellal*.

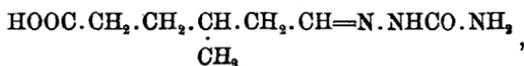
Mit diesen Befunden steht nun nicht im Einklang, daß das *Citronellal* ein schon von Tiemann und Schmidt¹⁾ beschriebenes *Semicarbazon* liefert, dessen Schmelzpunkt konstant bei 84° liegt. Wir untersuchten infolgedessen dieses Produkt in der Annahme, daß es ebenfalls ein Gemisch darstelle, näher, konnten aber trotz sehr sorgfältiger Untersuchung durch Umkrystallisieren keine Schmelzpunktveränderung feststellen und können nur die Ergebnisse der Untersuchung von Tiemann und Schmidt bestätigen. Auch aus der Mutterlauge konnte kein anders schmelzendes Semicarbazon isoliert werden. Danach sollte man annehmen, daß das *Citronellal* mit Semicarbazid nur nach einer Richtung reagiert.

Als wir nun das Semicarbazon mit Ozon behandelten, fanden wir zunächst, daß dabei glatt ein Molekül Ozon angelagert wird, während die Semicarbazongruppe unverändert bleibt. Bei der Spaltung dieses Ozonids konnten wir aber zwei *Semicarbazone* isolieren. Ferner erhielten wir *Ameisensäure*, *Kohlensäure* und *Acetonsuperoxyd*. Letzteres allerdings in ganz geringer Menge.

Wir identifizierten die beiden Semicarbazone als *Methyloktanonalmonosemicarbazon*



welches also dem normalen *Citronellal* entspricht, und als *Semicarbazon des Halbaldehyds* der γ -*Methyladipinsäure*



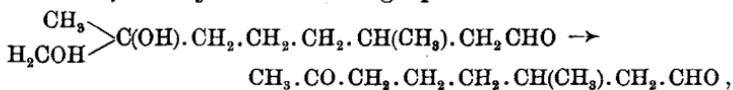
welches sich vom *Rhodinal* herleitet.

Nach diesem Ergebnis berechnet sich das Mengenverhältnis vom *Citronellal* zum *Rhodinal* wieder anders, nämlich: 60 Proz. *Citronellal* gegenüber 40 Proz. *Rhodinal*.

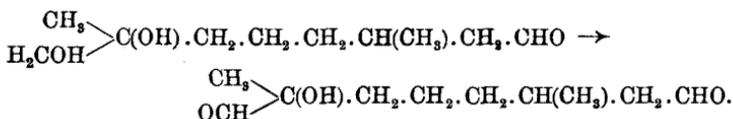
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 30, 34 (1897); 31, 3307 (1898).

Hiernach müßte man eigentlich annehmen, daß das Ozon eine umlagernde Wirkung auf die Doppelbindung ausüben kann, da das Semicarbazon einen durchaus einheitlichen Eindruck macht. Bewiesen scheint mir diese Annahme allerdings noch nicht, da es doch nicht ausgeschlossen ist, daß in dem Citronellalsemicarbazon ein außerordentlich schwer zu trennendes Gemenge von Semicarbazonen vorliegt, welche letztere selbstverständlich die größte Ähnlichkeit miteinander besitzen müssen.

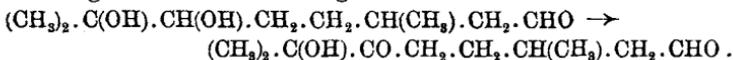
An Hand der Erfahrungen, welche bei der Untersuchung des Citronellalacetals mit Ozon gemacht wurden, erscheint es angebracht, jetzt die älteren¹⁾ Ergebnisse der Oxydation dieses Körpers zu erläutern. In wäßriger Lösung erhält man in einer Ausbeute von 50—60 Proz. das Acetal des Halbaldehyds der β -Methyladipinsäure neben dem Glykol Dihydroxycitronellalacetal. Wird letzteres mit Chromsäure weiter behandelt, so kann man zwei Körper isolieren, einen flüssigen Ketonaldehyd, der als γ -Methyloctanonal angesprochen wurde:



sodann ein dickes Öl $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ von aldehydischen Eigenschaften, dem die Formel eines Oxydialdehyds beigelegt wurde:

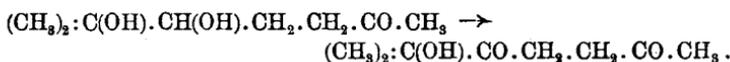


Es ist aber jetzt wahrscheinlicher, daß dieser Körper vom Rhodinal abstammt. Auch seine Eigenschaften, wie seine Beständigkeit sprechen mehr für einen Oxyketonaldehyd als für einen Oxydialdehyd. Seine Entstehung wäre dann in folgender Weise zu erklären:



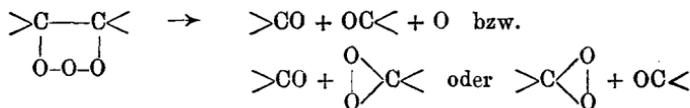
¹⁾ Harries und Schauwecker, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2981 (1901).

Er würde dann in Analogie zu setzen sein mit dem Oxydiketon, welches man durch Oxydation des Dihydro-methylheptenons mit Chromsäure erhalten kann und dessen Konstitution sichergestellt ist.¹⁾

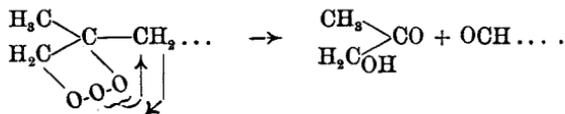


Über eine neue Reaktion bei der Spaltung der Ozonide.

Bisher ist stets die Bildung der Zersetzungsprodukte, welche bei der Zerlegung der Ozonide gewonnen wurden, ganz einheitlich nach folgenden Gleichungen zu erklären gewesen. Es entstehen entweder Aldehyd bzw. Säure oder Keton, als Zwischenprodukte die Peroxyde.



Jetzt hat sich herausgestellt, daß sich als Umsetzungsprodukt des *Citronellalozonids* (auch des *Citronellozoidis*) *Acetol*, $\text{CH}_3\text{.CO.CH}_2\text{OH}$, bildet, also ein *Ketoalkohol*. Zunächst ist die Bildung desselben verblüffend. Man kann sie aber auch erklären, indem man annimmt, daß sich an das Citronellal normalerweise Ozon anlagert und dann eine peroxydartige Umlagerung in folgender Weise statt hat:



Man könnte diese Reaktion zu einer Deutung heranziehen, wie aus dem normalen Citronellal Verbindungen entstehen von einem Typus, der eigentlich vom Rhodinal abstammt, wie *Methyladipindialdehyd* und die ganze Reihe der möglichen Oxydationsprodukte bis zur β -*Methyladipin-*

¹⁾ Harries, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1179 (1902); s. a. Ciamician und Silber, ebenda **46**, 3083 (1913).

säure. Ich würde auch ohne weiteres annehmen, daß das Auftreten dieser letzteren Reihe von Verbindungen einer solchen Reaktion ihre Entstehung verdanke, wenn nicht die gefundene Menge des Acetols recht gering wäre.

Außerdem gewinnt man merkwürdigerweise das *Acetol* bei der Zerlegung des *Ozonids* des *Citronellalsemicarbazon*s nicht einmal in Spuren, wo doch auch nachgewiesen werden kann, daß beiderlei Abkömmlinge gebildet werden. Damit wird die vorstehend gegebene Erklärung für die allgemeine Reaktion hinfällig; es soll aber nicht bestritten werden, daß eine Nebenreaktion in dieser Weise stattfindet.

Weitere Beiträge zur Verwendung des Ozons als Hilfsmittel zur Konstitutionsaufklärung insbesondere bei stickstoffhaltigen Verbindungen.

Bisher sind stickstoffhaltige Verbindungen noch wenig auf ihr Verhalten gegen Ozon untersucht worden. Ich habe früher einmal erwähnt, daß die Oximidogruppe durch Ozon als Salpetersäure unter Regenerierung des Carbonyls abgetrennt werden kann. Im vorigen Kapitel ist mitgeteilt worden, daß die Semicarbazongruppe intakt bleibt. Es war noch weiter eingehend zu bearbeiten, ob sich die doppelte Bindung in Aminen ganz allgemein wie im Allylamin verhält, von dem ich gezeigt habe, daß es in normaler Weise unter Bildung von Formaldehyd und Aminoacetaldehyd oxydiert wird.¹⁾

Bekanntlich erhielt im Jahre 1881 A. W. von Hofmann²⁾ bei der erschöpfenden Methylierung des Piperidins neben dem 2fach ungesättigten Kohlenwasserstoff Piperin eine Base von der Zusammensetzung $C_7H_{15}N$, die er Dimethylpiperidin nannte. Von Ladenburg³⁾ und

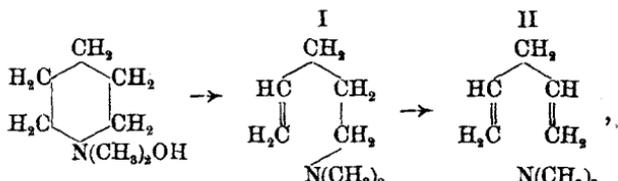
¹⁾ Harries und Reichard, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 612 (1904); Harries und Petersen, ebenda **43**, 634 (1910).

²⁾ Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 659 (1881).

³⁾ Ladenburg, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2057 (1883).

besonders G. Merling¹⁾ ist die Reaktion in der Weise aufgeklärt worden, wie sie noch heute Gültigkeit besitzt. Sie zeigten, daß hierbei zunächst eine Ringaufspaltung stattfindet und schließlich bei erschöpfender Methylierung Trimethylamin unter Bildung eines aliphatischen, 2fach ungesättigten Kohlenwasserstoffes, des *Piperylens*, abgetrennt wird.

Nach Ladenburg und Merling besitzt das sogenannte *Dimethylpiperidin* die Formel I



während sich für das *Piperylen* die Formel II ergeben würde.

Nun hat aber Thiele²⁾ auf Grund experimenteller Versuche dem *Piperylen* eine andere Formel, nämlich diejenige eines α -Methylbutadiens, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$, zugewiesen. Bei der Oxydation mit Permanganat erhielt er nämlich *Essigsäure* und *Ameisensäure*, die er als Spaltungsprodukte eines Körpers der letzten Formel erklärt. *Oxalsäure* jedoch, die als Mittelspaltungsstück hätte entstehen müssen, konnte er nicht nachweisen. — Gelegentlich der Untersuchungen von Schönberg³⁾ über den *Piperylenkautschuk* war beobachtet worden, daß das *Piperylen* zwei verschiedene *Tetrabromide*, ein krystalinisches und ein flüssiges bildet, daß ferner sein Siedepunkt ziemlich unscharf ist und endlich die Polymerisation des *Piperylens* zum entsprechenden *Kautschuk* sehr träge verläuft. Man muß das *Piperylen*, um es zu

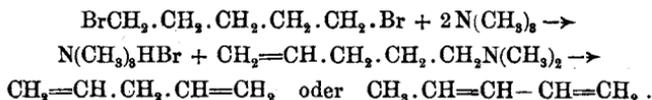
¹⁾ Merling, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2621 (1886); diese Annalen 264, 310 (1891).

²⁾ Thiele, diese Annalen 319, 226 (1901).

³⁾ Diese Annalen 395, 243 (1912); W. Schönberg, Inaug.-Diss. Kiel 1913.

polymerisieren, bedeutend höher als das Isopren und das einfache Butadien erhitzen. Sodann tritt auch bei sehr langem Verweilen auf der höheren Temperatur nur eine geringfügige Polymerisierung ein. Immer bleibt ein unverhältnismäßig großer Teil des Piperylens unverändert. Dieser unveränderte Kohlenwasserstoff, welcher einen ungenauen Siedepunkt hat, läßt sich durch weiteres Erhitzen noch viel schwerer zur Polymerisation bringen, liefert aber trotzdem die beiden verschiedenen Tetra-bromide, das krystallinische und das flüssige. Es lag also der Gedanke nahe, anzunehmen, daß das bisher als einheitlich angesehene Piperylen die ihm von Thiele zugewiesene Konstitution nicht besitzt oder wenigstens ein Gemisch sei. Wenn das *Piperylen* nämlich *1,4-Fentadien* wäre, würde sich die geringe Polymerisationsfähigkeit erklären lassen. — Unter diesen Gesichtspunkten wurde das Problem von mehreren Seiten experimentell von Friedrich Düvel angegriffen. — Zuerst war zu erweisen, daß sich in dem Hofmannschen *Dimethylpiperidin* die doppelte Bindung in der von Ladenburg und Merling angenommenen Stellung befindet. Dies konnte einerseits durch Synthese des *Dimethylpiperidins* aus *Pentamethylen dibromid* und *Trimethylamin*, andererseits durch direkte Oxydation des Hofmannschen *Dimethylpiperidins* durch Ozon erwiesen werden. Die Einwirkung von *Trimethylamin* direkt auf *Pentamethylen dibromid* führt in der Hauptsache unter Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff zu dem *Dimethylpiperidin*.

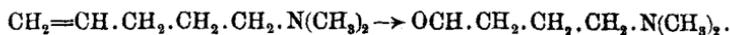
Die Reaktionen lassen sich in folgenden Gleichungen wiedergeben:



Bei der erschöpfenden Methylierung erhält man hieraus dasselbe *Piperylen* wie aus *Piperidin*.

Bei der Oxydation des *Dimethylpiperidins* durch

Ozon entstand *Dimethylaminobutyraldehyd* (*4-Dimethylaminobutanal*):



Aus diesem Befunde kann mit Sicherheit geschlossen werden, daß sich die doppelte Bindung in der bisher angenommenen 4,5-Stellung befindet, denn wäre sie in 3,4-Stellung, so müßte sich *Dimethylaminopropionaldehyd* nachweisen lassen. — Der *Dimethylaminobutyraldehyd*, einer von den bisher wenig bekannten Vertretern der Aminoaldehyde, ist eingehend untersucht worden.

Nun käme es noch darauf an nachzuweisen, ob beim Übergang des *Dimethylpiperidins* in *Piperylen* gemäß der Thieleschen Annahme eine Verschiebung der Doppelbindung eintritt. Infolgedessen versuchten wir die Aufklärung des *Piperylens* selbst durch Ozon auszuführen. Diese stellte sich als außerordentlich schwierig heraus, da das *Piperylen* mit Ozon ein furchtbar explosives Diozonid liefert. Es gelang zwar, die Spaltungsprodukte dieses Ozonids herzustellen, aber gerade so wie beim Permanganat war es nicht möglich, einen entscheidenden Rückschluß aus den Spaltungsprodukten auf die Konstitution des *Piperylens* zu ziehen, so daß dieser Teil der Untersuchung als nicht abgeschlossen angesehen werden muß.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen ist noch das Allylamin resp. das *Carbäthoxyallylamin* herangezogen worden. Es hat sich herausgestellt, daß man durch Einführung der Carbäthoxygruppe in das Allylamin die Aminogruppe soweit schützen kann, daß es gelingt, den *Carbäthoxyaminoacetaldehyd* in freiem Zustande zu isolieren.

Über diese Versuche, die vorzeitig abgebrochen werden mußten, ist bereits kurz¹⁾ referiert worden.

An die Arbeiten, welche die Absicht verfolgten, sowohl die Konstitution aufzuklären wie gleichzeitig die

¹⁾ Harries und Düvel, Ber. d. d. chem. Ges. 47, 3844 (1914).

dabei gebildeten neuen stickstoffhaltigen Körper zu isolieren, lehnen sich ähnliche Untersuchungen von Morrell und Sydney Smith¹⁾ an.

Morrell²⁾ hat früher schon gezeigt, daß durch Oxydation des *Benzoyldihydrocarvylamins* mit Ozon ein *1-Methyl-2-benzoylamino-4-äthanoylcyclohexan* entsteht, woraus hervorgeht, daß die Lage der Doppelbindung im Dihydrocarvylamin noch dieselbe wie im Carvoxim ist, nämlich sich in 8,9 befindet.

Ferner hat Morrell³⁾ bewiesen, daß durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure aus dem Dihydrocarvylamin das *Dihydroterpenylamin* entsteht, bei dem die Doppelbindung von 8,9 nach 8,4 gewandert ist. Er konnte dies erhärten durch Oxydation der Benzoylverbindung mit Ozon, indem er dabei das *1-Methyl-2-benzoylamino-cyclohexanon* (-4) in zwei Formen erhielt.

Die Benzoylaminoketone sind außerordentlich beständig, das Benzoyl läßt sich selbst nach stundenlangem Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr bis 120° nicht abspalten. Geht man jedoch mit der Temperatur höher, so wird die freie Ketobase zerstört.

Smith hat nun in einer Reihe von Versuchen festgestellt, daß sich auch das *Formyl-*, das *Acetyl-*, das *Semioxalyl-* und das *Carboxäthyl-dihydrocarvylamin* zu entsprechenden Ketonen oxydieren lassen. Dabei stellte sich heraus, daß das Formyl- und Semioxalylderivat sich am leichtesten spalten lassen, das Carboxäthyl sich aber, obgleich es etwas schwieriger spaltbar ist, am besten zur Verseifung eignet, und es gelang durch Salzsäure, hier die freie Base zu erhalten.

Diese Arbeit wird gegenwärtig noch, da sie zu einer Reihe sehr interessanter Substanzen geführt hat, von Jean Müller fortgesetzt, wurde aber leider durch den Krieg unterbrochen.

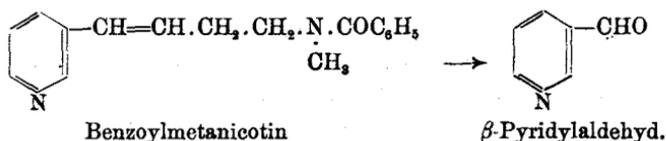
¹⁾ Inaug.-Diss. Kiel 1914.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2565 (1911); Inaug.-Diss. Kiel 1912.

³⁾ Inaug.-Diss. Kiel 1912.

Bei allen zuletzt beschriebenen Verbindungen handelt es sich um stickstoffhaltige Körper, Aminoaldehyde und Aminoketone, welche mit Hilfe des Ozons präparativ zugänglich gemacht wurden.

Hierher gehört auch eine Untersuchung von Georg H. Lénárt über Aldehyde der Pyridinreihe. Lénárt¹⁾ hat schon kurz über das Resultat berichtet. Er zeigt, daß man durch Oxydation des α -Stilbazols zum α -Pyridylaldehyd kommen kann. Mit Hilfe des α -Pyridylaldehyds sind eine Reihe Derivate hergestellt worden, die beweisen, daß dieser Aldehyd sich ganz analog wie der Benzaldehyd verhält. Die Derivate krystallisieren fast ebenso schön wie diejenigen des Benzaldehyds. Auch der β -Pyridylaldehyd hat sich nach dieser Methode aus dem von Pinner²⁾ entdeckten *Benzoylmetanikotin* isolieren lassen:



Dieser β -Pyridylaldehyd zeigt in seinen Eigenschaften, soweit sie bisher untersucht worden sind, die größte Ähnlichkeit mit dem α -Aldehyd.

Experimenteller Teil.

Zur Kenntnis der Ozonide des Pinens und Cyclohexens;

von *Richard Seitz*.

Von H. Neresheimer³⁾ ist zuerst ein festes und ein öliges *Pinenozonid* beschrieben worden, es gelang ihm aber nicht, mit Rohozon, wie damals üblich, ein

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 47, 808 (1914); Inaug.-Diss. Kgl. Techn. Hochschule Berlin 1914.

²⁾ Pinner, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1057, 2863 (1894); Löffler, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3433 (1909).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 41, 38 (1908).