

form und nachherige Behandlung mit Wasser und Natriumbicarbonat bereitet war. Das spec. Gew. beträgt 1,373 bei 16°.

Mol.-Gew. 0,2846 g Sbst. in 24 g Eisessig: λ 0,19.

Mol.-Gew. Ber. 330. Gef. 243.

Die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Ozonide sind ähnliche, indessen lässt sich das normale aus Essigester durch Petroläther nicht ausfällen.

Die beiden Ozonide unterscheiden sich hauptsächlich in ihrem Verhalten gegen Wasser; gleiche Mengen davon gleiche Zeit gekocht, geben sehr verschieden starke Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd, und zwar liefert das Oelsäureozonidperoxyd eine weit intensivere Reaction als das *norm.* Ozonid. In unserer Annalen-Arbeit ist fälschlich mitgetheilt worden, dass das Ozonid der Oelsäure mit 4 Atomen Sauerstoff nur schwer die Wasserstoffsuperoxydreaction anzeigt. Dies sei hierdurch richtiggestellt. Die Spaltungsproducte mit Wasser sind bei beiden Substanzen qualitativ identisch, nämlich Azelaälsäurehalbdehyd bezw. Azelaälsäure und Nonylaldehyd bezw. Nonylsäure.

464. C. Harries und Heinrich Neresheimer:

Ueber Ozonide hydroaromatischer Verbindungen und die Beständigkeit verschiedener Ringsysteme.

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Kiel.]

(Eingegangen am 8. August 1906.)

Gemeinschaftlich mit R. Weil hat der Eine von uns¹⁾ schon früher das Ozonid eines ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffes, des 1.1.3-Trimethyl-cyclohexens-(3) oder Cyclogeraniolens, beschrieben. Dasselbe unterscheidet sich insofern scharf von den analogen Derivaten mit offener Kette und denjenigen der aromatischen Reihe, als es durch Wasser nur schwer verändert wird. Dasselbe Verhalten haben wir nun auch bei anderen Kohlenwasserstoffen der hydroaromatischen Reihe gefunden. Die Ozonide dieser Kohlenwasserstoffe sind gegen Wasser sehr beständig, sofern sie durch Anlagerung von Ozon an eine im sechsgliedrigen Kern vorhandene Doppelbindung entstanden sind.

Das Tetrahydrobenzozonid zerfällt erst bei energischem und langem Kochen mit Wasser in wenig Hexandialdehyd und viel Adipinsäure. Das Dihydroxyloldiozonid lässt sich überhaupt nicht zu defi-

¹⁾ Diese Berichte 37, 845 [1904].

nirbaren Producten spalten, beim Limonendiozonid bleibt eine Ozonidgruppe lange beständig, während die andere, in der Propenylseitenkette befindliche schnell zersetzt wird. Wie leicht lassen sich dagegen Benzoltriozonid und die anderen Ozonide der Homologen in die Dialdehyde oder Ketoaldehyde umwandeln! Man sieht hieraus, dass hydroaromatisches und aromatisches Ringsystem etwas von einander Verschiedenes ist. Aber auch von den aliphatischen Kohlenwasserstoffen, mit denen man die hydroaromatischen Verbindungen bisher immer in Beziehung setzte, weichen die Letzteren ebenso stark ab. Wie kürzlich festgestellt worden ist, zerfällt das Diozonid aus Kautschuk, $C_{10}H_{16}O_6$, sehr leicht in Lävulin-Aldehyd bezw. -Säure und aus diesen Producten sowie der Molekulargrösse des Diozonids ist auf das Vorhandensein des Kohlenstoffachtringes im Kautschuk geschlossen worden. Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass im Kautschuk nach der Leichtigkeit der Spaltung ein anderes Ringsystem als das hydroaromatische vorhanden sein muss, und dass die höheren Ringsysteme eine geringere Festigkeit als dieses Letztere besitzen. In dieser Richtung wird die Untersuchung fortgeführt und insbesondere der Fünf- und Sieben-Ring genauer geprüft werden.

Hinsichtlich der Zusammensetzung der Ozonide der einfach ungesättigten hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe selbst hat sich Folgendes ergeben. Schon bei der Untersuchung der Zusammensetzung des Cyclogeraniolenozonids zeigten sich Unregelmässigkeiten, indem das Cyclogeraniolen nicht, wie man erwarten konnte, nur mit einem Molekül Ozon (O_3) reagirt hatte, sondern es schien, als wenn sich an dasselbe noch mehr Sauerstoff (O_4) herangelagert hätte, denn es besass nach der Analyse die Zusammensetzung $C_9H_{16}O_4$ und zeigte die doppelte Molekulargrösse nach der kryoskopischen Bestimmung. Dasselbe Verhalten ist nun auch bei niederen Homologen des Cyclogeraniolens gefunden worden. Bei dem Tetrahydrobenzol stimmen die für das Ozonid ermittelten Werthe noch einigermaassen mit den für die normale Verbindung berechneten überein, das Tetrahydrotoluol dagegen verhält sich schon wie das Cyclogeraniolen. Zum Theil kann dieser Umstand möglicher Weise auf die mangelhaften Reinigungsmethoden zurückgeführt werden, welche man für diese syrupösen, nicht sehr beständigen Körper besitzt. Indessen liefern die Diozonide der zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffe bei gleichen Reinigungsmethoden ziemlich befriedigende Uebereinstimmung mit den theoretisch berechneten Zahlen.

Die Unregelmässigkeit in der Zusammensetzung wäre nun allein kein Grund, dass die Ozonide der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe nicht für Constitutionsbestimmungen der Letzteren Verwendung

finden könnten, wie früher¹⁾ bei den Fettkörpern geschildert wurde, wenn sie nicht so schwer durch Kochen mit Wasser zerlegt würden. Aber hier ist ein Ausweg gefunden worden. Die Ozonide lassen sich nämlich, wie schon einmal angedeutet wurde²⁾, reduciren und hierbei bilden sich entweder dieselben Aldehyde bzw. Ketone, welche bei der Spaltung mit Wasser entstehen sollten, oder bei weitergehender Einwirkung der reducirenden Agentien die zugehörigen Alkohole. Dies Verfahren hat aber den Nachtheil, dass man die Reductionsproducte nicht so gut quantitativ bestimmen kann, wie bei der Spaltung mit Wasser.

Tetrahydrobenzol-ozonid³⁾.

Das Tetrahydrobenzol wird leicht durch Destillation von Cyclohexanol mit einem halben Gewichtstheil Phosphorsäureanhydrid gewonnen⁴⁾; man erhält so aus 5 g Hexanol 2.4 g reinen Kohlenwasserstoff⁵⁾ vom Sdp. 84°. Zur Ueberführung in sein Ozonid wurde derselbe in Chloroformlösung mit Ozon behandelt; nach kurzer Zeit scheidet sich eine feste, weisse Gallerte ab, die abfiltrirt werden kann. Durch Waschen mit Aether wird sie in ein krystallinisch aussehendes, weisses Pulver verwandelt, das aus etwas klebrigen, elastischen Klümpchen besteht. Der Körper wird von allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer aufgenommen; beim Kochen in hoch siedenden Lösungsmitteln wird er zersetzt. Er besitzt einen schwachen aber charakteristischen Geruch und zeigt alle Ozonidreactionen an.

Beim Erhitzen auf Platin und Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure verpufft er lebhaft, beim Kochen mit Wasser liefert er eine schwache Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd und reducirt wenig Fehling'sche Flüssigkeit.

Zur Analyse wurde das Ozonid mit heissem Alkohol gewaschen und dann im Vacuum getrocknet.

¹⁾ Ann. d. Chem. 343, 318 [1905].

²⁾ Ebenda.

³⁾ Die HH. Molinari und Tornani haben in einer Abhandlung »Azioni dell'Ozono sul composti ciclici« (nota prima, 10. VI. 05 seduta della soc. chim. di Milano) ein Ozonid des Tetrahydrobenzols beschrieben. Sie haben dasselbe als gelbliches Oel durch Einwirkung von feuchtem Ozon auf Reinbenzol in geringer und auf technisches Benzol in grösserer Ausbeute erhalten. Das Product besitzt zwar nach den Analysen die geforderte Zusammensetzung, kann aber nach den von den Verfassern angegebenen Eigenschaften, leichte Löslichkeit in fast allen Solventien, unmöglich Tetrahydrobenzolozonid sein.

⁴⁾ Knoevenagel, Ann. d. Chem. 297, 113 [1897].

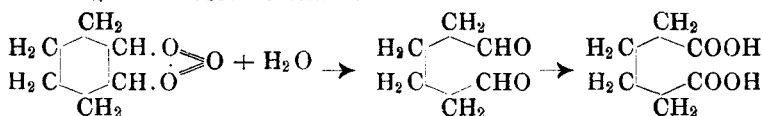
⁵⁾ Markownikoff, ibidem 302, 27 [1898].

$C_6H_{10}O_3$.	Ber. C 55.39,	H 7.69.
$C_6H_{10}O_4$.	» » 49.31,	» 6.84.
	Gef. » 53.42, 53.10,	» 7.94, 8.02.

Es scheint aus diesen Resultaten hervorzugehen, dass der Körper die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_3$ besitzt. Die Bestimmung der Molekulargrösse musste wegen seiner geringen Löslichkeit unterbleiben.

Bei der Spaltung mit Wasser verhält sich die Substanz im allgemeinen wie ein wahres Ozonid, auffallend ist nur, dass die Menge des Aldehyds sehr gering und diejenige der Säure recht gross ist.

Einige Gramme des Ozonides wurden hierzu so lange am Rückflusskühler mit der zehnfachen Menge Wasser gekocht, bis nur mehr Spuren eines harzigen Rückstandes zu beobachten waren; hierzu waren ein bis zwei Stunden erforderlich. Die Lösung wurde dann im Vacuum eingedampft; es hinterblieb ein weisser Krystallbrei, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmp. 148—149° aufwies und sich somit als *n*-Adipinsäure charakterisirte. Das Destillat roch stechend aldehydartig. Zur Isolirung des Aldehyds wurde es mit Kochsalz übersättigt und oftmals mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Letzteren hinterblieb eine kleine Menge eines gelben Oeles, das bei 99—100° unter 14 mm Druck farblos überging. Nach der Theorie sollten wir den Adipindialdehyd erhalten haben; derselbe ist kürzlich von Wohl¹⁾ genau untersucht und beschrieben worden. Wohl giebt den Siedepunkt zu 92—94° bei 9 mm Druck an und bezeichnet als besonders charakteristisches Derivat das Bisnitrophenylhydrazon vom Schmp. 169—170°. Unser Körper lieferte mit Nitrophenylhydrazin das gleiche Derivat vom nämlichen Schmelzpunkt; auch die anderen Eigenschaften stimmen mit den von Wohl angegebenen überein. Diese Spaltungsproducte sind also folgendermaassen entstanden:



m-Dihydroxylol-diozonid, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_6(\text{O}_3)_2$.

Als Ausgangsmaterial diente das Dihydroxylol von Wallach, welches nach der Vorschrift von Verley²⁾ aus Methylheptonon bereitet wurde. Dieser Kohlenwasserstoff wird in Chloroform gelöst und pro Gramm während einer Stunde mit Ozon behandelt. Danach destillirt man das Chloroform vorsichtig im Vacuum ab und reinigt den zurückbleibenden Syrup durch wiederholtes Fällen mit Petroläther

¹⁾ Wohl und Schweitzer, diese Berichte 39, 894 [1906].

²⁾ Bull. soc. chim. 17, 180 [1897].

aus seiner Lösung in Essigester. Beim Trocknen im Vacuum erhält man so einen wasserhellen Syrup von charakteristischem Geruch und relativer Beständigkeit, doch explodirt er manchmal beim Stehen an der Luft ohne erkennbare Ursache mit grosser Heftigkeit. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether, Essigester, Chloroform, Eisessig und wird von Ligroin schwer, von kaltem Wasser nicht aufgenommen.

$C_8H_{12}O_6$. Ber. C 47.06, H 5.88.

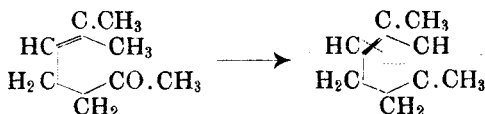
Gef. » 47.92, » 7.02.

$n_D^{20} = 1.46634$; $d_4^{20} = 1.284$.

Constitutionsbestimmung des *m*-Dihydroxylols mit Hülfe des Ozonids.

Das Diozonid geht bei längerem Kochen mit Wasser mit gelber Farbe in Lösung. Dieselbe zeigt stark die Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd an und reducirt auch in der Wärme die Fehling'sche Flüssigkeit. Indessen scheint kein freier Lävulinaldehyd darin enthalten zu sein, da man weder mit Phenylhydrazin aus ihr ein krystallisirendes Derivat, noch die Pyrrolprobe erhalten kann.

Nach der Bildungsweise aus Methylheptonon sollte man aber erwarten, dass das Dihydroxylol ein 1.3-Dimethyl-cyclohexadien-(2.6) sei.



Das Diozonid daraus müsste dann mit Wasser in Lävulinaldehyd und Methylglyoxal zerfallen. Dieser Zerfall ist nun zwar direct nicht zu beobachten, indessen ist es gelungen, bei der Reduction des Diozonids die Bildung von Lävulinaldehyd nachzuweisen. Hieraus geht hervor, dass jedenfalls in dem Dihydroxylol das 1.3-Dimethyl-cyclohexadien-(2.6) enthalten ist, wenn man noch vorläufig annimmt, dass es ein Gemisch ist. Die Reduction lässt sich bequem mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung ausführen. Man reducirt so lange, bis eine abfiltrirte Probe beim Verdunsten des Aethers keine Ozonidreactionen mehr anzeigt — Betupfen des Oeles mit concentrirter Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxydreaction —, dann wird vom Aluminiumschlamm abgepresst, derselbe mehrfach mit Aether ausgekocht, die ätherischen Lösungen vereint dephlegmirt und das zurückbleibende Oel fractionirt. Hierbei wurden aus 10 g Diozonid 1.2 g Lävulinaldehyd vom Sdp. 77—80° unter 15 mm Druck erhalten. Die anderen Reductionsproducte, wahrscheinlich γ -Pentylenglykol und α -Propylenglykol, konnten beide nicht genauer identificirt werden. Die Untersuchung wird später ausführlicher anderweitig publicirt.