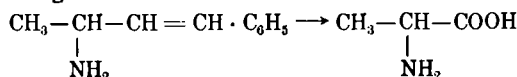


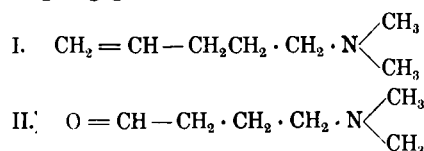
Ungesättigte Alkohole reagieren wiederum in normaler Weise unter Bildung der entsprechenden Monoozonide. So konnten Harries und Langheld¹⁸⁾ die Ozonide des Allylalkohols, des sekundären Methylheptenols, des tertiären Methylhexenols und des tertiären Dimethylheptenols darstellen.

Bei der Einwirkung von Ozon auf Äther entstehen die schon von Berthelot beobachteten stark sauerstoffhaltigen Körper, die Harries und Weiß¹⁹⁾ ebenfalls als farblose, dickliche, unter 20 mm Druck bei 40–50° siedende Substanz isolierten. Wegen der außerordentlichen Unhandlichkeit konnte sie leider nicht ihrer wahren Natur nach aufgeklärt werden.

Auf aliphatische Amine wirkt stark verdünntes Ozon nur in geringem Maße ein, während es sie in konzentrierter Form angreift. Die Art der Einwirkung ist nicht aufgeklärt. Die Beständigkeit der Aminogruppe gegen verdünntes Ozon geht besonders daraus hervor, daß die ungesättigten Amine vollkommen analog den ungesättigten Kohlenwasserstoffen reagieren. So konnte Harries durch Spaltung des Allylamins²⁰⁾ das Chlorhydrat des Aminoacetaldehyd, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$, gewinnen. Aus dem Aminophenylbuten-Chlorhydrat wurde so das Alanin dargestellt.



Auf diese Weise gelang es, auch den bis dahin nicht bekannten Carboxäthylaminoaldehyd, $\text{COH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, aus dem Allylcarbaminsäureäthylester, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, zu gewinnen; desgleichen gelang es, das von Hofmann durch erschöpfende Methylierung des Piperidins erhaltene Dimethylpiperidin (I), dem Merling und Ladenburg die Formel eines Pentallyldimethylamins (I) zugeschrieben haben, durch Ozonspaltung in den 4-Dimethylaminobutyraldehyd (II) überzuführen, wodurch einwandfrei die von Ladenburg und Merling angegebene Struktur bewiesen wurde.

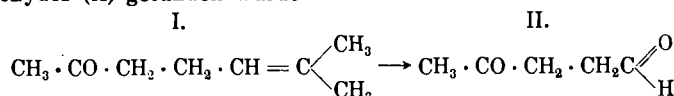


Bei der Einwirkung von Ozon auf Aldehyde, Ketone und Säuren, auch gesättigten Charakters tritt eine Mehraufnahme von einem Atom Sauerstoff pro Molekül, als der Anlagerung von Ozon an die Doppelbindung entsprechen würde, ein, unter Bildung der sogenannten Peroxyde²¹⁾.

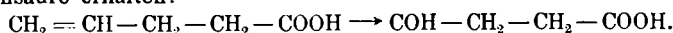
Eine Ausnahme von dieser Reaktion bildet der Formaldehyd, der bei der Behandlung mit Ozon quantitativ in Trioxymethylen übergeht. Desgleichen werden die Ketone mit Ausnahme des Acetons in Peroxyde übergeführt.

Fettsäuren werden dagegen von Ozon nicht angegriffen.

Ozonide und Peroxyde z. B. des Allylacetons und Methylheptenons stellten Harries und Langheld²²⁾ dar, wobei in der Einwirkung des Ozons auf Methylheptenon (I) und nachheriger Spaltung des Ozonanlagerungsproduktes eine glatte präparative Darstellung des Lävulin-aldehydes (II) gefunden wurde.



Die Einwirkung des Ozons auf ungesättigte Säuren verläuft ebenfalls unter Bildung normaler Ozonide. So konnten Harries und Ahlfeld²³⁾ aus der Allylessigsäure leicht den Halbaldehyd der Bernsteinsäure erhalten:



Von den höheren Säuren der Olefine wurde vor allem die Ölsäure in ihrem Verhalten gegen Ozon untersucht. Die ersten Versuche stammen von v. Gorup-Besanez, dem andere Forscher folgten. Das Studium der Säure blieb aber auch in diesem Falle Harries und seinen Mitarbeitern vorbehalten²⁴⁾. Bei genauer Sättigung wird das normale Ozonid $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_6$ gebildet, das bei der Spaltung den Nonyl-aldehyd (I) oder die Säure und Azelainsäurehalbaldehyd (II) oder Azelainsäure ergibt.



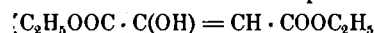
Während der so gewonnene Halbaldehyd der Azelainsäure sehr unbeständig ist, läßt sich die Säure selber auf diese Weise leicht gewinnen²⁵⁾. Läßt man das Ozon dagegen länger auf die Ölsäure einwirken, so erhält man, dadurch, daß auch die Carboxylgruppe angegriffen wird, ein Ölsäureozonidperoxyd, das bei der Spaltung mit Wasser die gleichen Spaltprodukte liefert.

Der exakte Beweis der Stereoisomerie der Ölsäure und Elaidinsäure gelang Harries durch Aufspaltung der beiden Säuren, indem sie die gleichen Spaltprodukte in gleicher Menge ergaben. Desgleichen gelang es auf diese Weise die Stereoisomerie der Eruka- und Brassidin-

säure zu beweisen, wiederum zwei Fälle, bei denen die Einwirkung des Ozons auf eine ungesättigte Verbindung einen bis dahin nicht gelungenen Konstitutionsversuch durchführen ließ.

Wie bei der Fumar- und Maleinsäure durch Ozoneinwirkung und nachherige Spaltung des Ozonides und beidermaliger Bildung Glyoxylsäure die Annahme der gleichen Lage der Doppelbindung um einen weiteren Anhaltspunkt bereichert war, konnten auf die gleiche Weise Harries und Langheld²⁶⁾ die Richtigkeit der Wislicenus-schen Annahme²⁷⁾ der Stereoisomerie der Croton- und Isocrotonsäure beweisen, da beide Säuren nach der Spaltung ihrer Ozonide Glyoxal-säure und Acetaldehyd lieferten. Die eben angeführten Beispiele ließen sich noch um eine reichliche Anzahl vermehren. Da sie aber prinzipiell nichts anderes bieten, muß auf die Spezialliteratur verwiesen werden.

Die Einwirkung von Ozon auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe bot auch einen Weg zur Aufklärung der Enol- und Ketoformen verschiedener Ester. Entsprechende Versuche wurden von Scheibe und Herold²⁸⁾ durchgeführt. Auf diese Weise wurde der Beweis geliefert, daß der Malonester nicht enolisiert ist, da sonst durch Ozonspaltung Glyoxylsäureester erhalten werden mußte, was aber nicht der Fall war. Acetessigester lieferte nur zum geringsten Teil ein Ozonid, da derselbe in Chloroformlösung nur zu etwa 8% enolisiert ist. Desgleichen erwies sich das Carboxäthyl als nicht enolisiert. Dagegen ließ sich der Oxalessigester restlos in ein Ozonid überführen und ergab als Spaltprodukte Oxalsäure, Glyoxylsäureester und Kohlensäure. Oxalester besteht also demnach hauptsächlich aus dem Enol



Acetylaceton lieferte in der Hauptsache Methylglyoxal. Allerdings läßt das Auftreten geringer Mengen Kohlensäure darauf schließen, daß das Acetylaceton auch in geringer Menge in der Form des Dienols existiert.

Die Einwirkung von Ozon auf Kohlehydrate ist eine recht verschiedene. Zuckerarten z. B. werden nach Versuchen verschiedener Forscher nur in geringem Maße angegriffen. Bei der Einwirkung von Ozon auf Stärke bei Gegenwart von Chlor²⁹⁾ erhält man ein weißes wasserlösliches Produkt, sogenannte Ozonstärke. Ein tieferer Einblick in die Struktur der Polysaccharide wurde durch diese Versuche nicht gewonnen. Nur mit der Annahme Clasons, der das Lignin als einen Abkömmling des Coniferylalkohols $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$ betrachtet, konnte infolge des Studiums der Einwirkung von Ozon auf Cellulose gebrochen werden, da hierbei keinerlei Phenole isoliert wurden.

Desgleichen scheiterten die Versuche, durch Ozoneinwirkung Aufklärung über die Struktur der Eiweißkörper zu gewinnen.

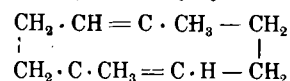
Die fetten Aminosäuren werden von Ozon nicht verändert, dagegen werden die aromatischen Aminosäuren, z. B. Phenylalanin und Tryptophan, in weitgehender Weise zerstört, ein Vorgang, der besonders in alkalischer Lösung stattfindet.

Auch die Einwirkung des Ozons auf Fermente und Enzyme wurde geprüft. Siegmund³⁰⁾ kommt in seinen zusammenfassenden Untersuchungen zu dem Resultat, daß im allgemeinen alle Gärprozesse durch Ozon mehr oder weniger gehindert werden.

Bei der Behandlung von ungesättigten carbocyclischen Verbindungen mit Ozon gelang es Harries und Tank³¹⁾ aus dem Cyclopenten den Glutaraldehyd neben dem Halbaldehyd der Pentanalsäure zu gewinnen. Desgleichen wurden Hexen, Cyclohepten und Cyclooctadien (1,5) mit Ozon gespalten, aus welchen Harries³²⁾ Succinylaldehyd oder Bernsteinsäure erhielt.

So konnte z. B. mit Hilfe der Ozonmethode Harries³³⁾ feststellen, daß der nach Willstätter³⁴⁾ aus Pseudopelletierin erhaltene Kohlenwasserstoff $\text{C}_{18}\text{H}_{32}$ aus etwa 80% Cyclooctadien (1,5) und etwa 20% Cyclooctadien (1,3) zusammengesetzt ist, da er zu etwa 80% ein Di-ozonid und zu etwa 20% ein nicht einwandfrei spaltbares Monoozonid erhielt.

Besonders wichtig war die Ozonspaltung für die Konstitutionsaufklärung des Kautschuks³⁵⁾. Im Verlaufe dieser Arbeiten kam Harries zu dem Ergebnis, daß der natürliche Kautschuk ein Polymeres des Diisoprens, des 1,5-Dimethylcyclooctadiens



ist. Diese präzise Anschauung wurde von Harries³⁶⁾ auf Grund weiterer Untersuchungen fallen gelassen. Man neigt jetzt der Ansicht zu, das Kautschukmolekül so aufzufassen, daß in ihm der Rest $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) : \text{CHCH}_2-$ in unbekannter Art und Zahl zu Ringkomplexen vereinigt ist. Weiteren Einblick in die Struktur des Kautschukmoleküls gaben vor allem auch die Untersuchungen über die Ozonide, die man nach Harries und Fonrobert³⁷⁾ aus den Hydrohalogeniden mannigfacher Kautschukarten und des Guttaperchas nach dem Erhitzen derselben mit Pyridin, Piperidin und ähnlichen Basen erhält.

²⁸⁾ A. 343, 333. ²⁷⁾ A. 248, 281. ²⁶⁾ B. 47, 2704; A. 405, 395.

²⁹⁾ D.R.P. 70012; B. 26, R. 959. ³⁰⁾ C. 1905, II, 839.

³¹⁾ B. 41, 1701. ³²⁾ B. 41, 678. ³³⁾ B. 41, 671. ³⁴⁾ B. 47, 957.

³⁵⁾ B. 37, 2708; 38, 1195 u. 3985; 45, 936; 46, 733; A. 383, 157; Ztschr. f. angew. Chem. 20, 1265.

³⁶⁾ A. 406, 350. ³⁷⁾ B. 46, 733.

¹⁸⁾ A. 343, 311; C. 1906, I, 542.

¹⁹⁾ A. 343, 311.

²⁰⁾ B. 37, 612; B. 43, 634.

²¹⁾ B. 36, 1935.

²²⁾ A. 374, 321.

²³⁾ B. 42, 159.

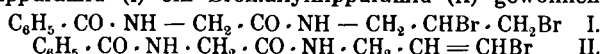
²⁴⁾ B. 39, 3732.

²⁵⁾ B. 40, 4556.

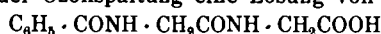
Die genaueren Untersuchungen über die Einwirkung des Ozons auf aromatische Kohlenwasserstoffe blieb ebenfalls Harries³⁸⁾ vorbehalten. Er prüfte die schon oben erwähnten Arbeiten Houzeaus und Renards nach. Es gelang ihm schließlich nach vielen Bemühungen, eine Analyse des Einwirkungsproduktes des Ozons auf Benzol durchzuführen und ihm entsprechend der Kékulé'schen Benzolformel, die Struktur eines normalen Triozonides zuzuschreiben. Auch die Spaltung beim Kochen mit Wasser — man erhält hauptsächlich Glyoxal — stimmt damit gut überein. Bei den Toluolen und Xylole liegen die Verhältnisse bedeutend schwieriger. Das Toluoltriozonid z. B. ist nur bei tiefer Temperatur erhältlich und stellt einen derartig explosiven Körper dar, daß eine nähere Untersuchung ausgeschlossen sein dürfte. Dagegen konnte das Mesitylentriozonid als ein schon in feuchtem Zustande explosiver Körper erhalten werden, der entsprechend den Spaltprodukten des Benzoltriozonides bei der Spaltung Methylglyoxal liefert.

Bei der Behandlung von aromatischen Verbindungen mit ungesättigter Seitenkette gelingt es leicht, bei der Anwendung eines schwachen Ozonstromes die Ozonidbildung so zu leiten, daß dieselbe nur in der Seitenkette stattfindet. So erhielt Harries³⁹⁾ aus Stilben Benzaldehyd.

Auch die Einwirkung von Ozon auf die Halogenderivate aromatischer Verbindungen ist vielfach geprüft worden. So konnte Diels⁴⁰⁾ zeigen, daß bei der Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Dibrompropylhippuramid (I) ein Bromallylhippuramid (II) gewonnen wird.

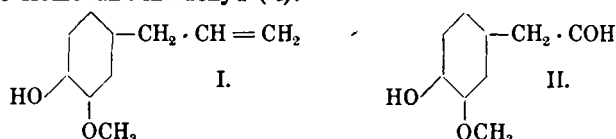


da dasselbe bei der Ozonspaltung eine Lösung von Hippurglycin



ergibt. Es war also der Beweis erbracht, daß das Brom tatsächlich aus der Endgruppe herausgespalten war.

Besonderes Interesse hatte schon vor den Harriesschen Arbeiten die Einwirkung des Ozons auf ungesättigte Phenole gehabt, ein Weg, der, wie aufangs näher besprochen worden ist, zur künstlichen Darstellung von Vanillin und Piperonal verwandt wurde. Unter den üblichen Bedingungen gelang die Ozonspaltung meistens nicht. Dieser Weg wurde durch eine neue, von Harries und Harmann⁴¹⁾ ausgearbeitete Methode, nach der die Ozonide mit Eisessig und Zinkstaub reduziert werden, bedeutend verbessert. So entstanden aus dem Isoeugenol über 70% Vanillin und aus Eugenol (I) der schon lange gesuchte Homovanillin aldehyd (II):



Auf diese Art wurden dann von Harries und Adam⁴²⁾ weiter Phenolaldehyde, z. B. das Methylhomovanillin, das Homopiperonal und der Homoanisaldehyd gewonnen.

Das Hexahydrobenzol wird der Erwartung gemäß von Ozon nicht angegriffen. Das Cyclohexen bildet ein gegen die Zersetzung sehr beständiges Ozonid, das bei der Spaltung mit Wasser Adipinaldehyd, den Halbaldehyd der Adipinsäure und die Säure selber liefert.

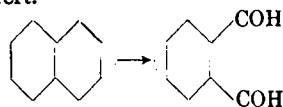
Von Auvers und Lange⁴³⁾ stellten mit Hilfe der Ozonspaltung die Konstitution verschiedener hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe mit gemischten Alkylgruppen fest.

Die Ozonide der hydroaromatischen Reihe zeichnen sich durch eine ganz ungewöhnliche Beständigkeit aus.

Desgleichen wurde die Ozonspaltung für umfangreiche Arbeiten betreffend die Konstitutionsaufklärung bei den Verbindungen der Citral und Citronellalreihe von Harries und Langheld⁴⁴⁾ und Himmelmann und Seitz⁴⁵⁾ durchgeführt. Es wurden so die beiden Formen des Citrals als stereomer erkannt, desgleichen wurde das natürliche Citronellal als ein Gemisch mit Rodinal festgestellt.

Die cyclischen Terpenkörper wurden ebenfalls, und zwar von Semmler und seinen Schülern, in ihrem Verhalten gegen Ozon untersucht.

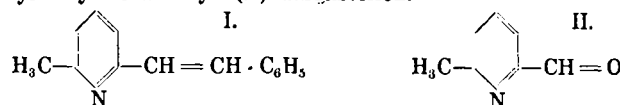
Mehrkernige aromatische Verbindungen lagern nicht soviel Ozon an, wie den vorhandenen Doppelbindungen entsprechen würde. Naphthalin z. B. gibt nur ein Diozonid, das bei der Spaltung neben Glyoxal o-Phthaldialdehyd liefert.



Phenanthren verhält sich ähnlich, Anthracen war zu schwer löslich, um mit Erfolg untersucht werden zu können. Diphenyl nimmt unter Bildung eines Tetraozonides nur 4 Moleküle Ozon auf.

Bei den heterocyclischen Verbindungen ist die Ozonspaltungsmethode mit Erfolg für die Darstellung bisher nicht zugänglich gewesener Aldehyde benutzt worden. Harries⁴⁶⁾ kam so vom α -Stilbazol zum α -Pyridinaldehyd. Dem Verfasser dieses Berichtes gelang

es ebenfalls auf diese Weise⁴⁷⁾, aus dem α -methyl- α -Stilbazol (I) den α -methyl- α -Pyridinaldehyd (II) darzustellen.



Auf die gleiche Weise erhielt ich auch das Piperidin-N-äthanal (I.) aus dem N-Allylpiperidin (II).



Von den neueren Arbeiten über die Anwendung des Ozons zu technischen Zwecken dürften die Untersuchungen von Harries⁴⁸⁾ über die durch Oxydation des Braunkohlenteers entstehenden Fettsäuren Erfolg versprechen. Zu erwähnen wäre noch ein von Wohl und Brünig ausgearbeitetes Verfahren zur Gewinnung von Glyoxal aus Acetylen⁴⁹⁾.

Was nun die präparative Darstellung und Gewinnung der Ozonide anbetrifft, so sei auf folgende wichtige Einzelheiten hingewiesen.

Im allgemeinen kann man annehmen, daß alle ungesättigten organischen Verbindungen, besonders mit aliphatischer mehrfacher Bindung der Ozonanlagerung zugänglich sind. Natürlich sind auch dieser Methode gewisse Grenzen gezogen, die durch das Additionsvermögen der betreffenden Verbindung, die Spaltbarkeit des betreffenden Ozonides und die Widerstandsfähigkeit der übrigen Atomgruppen des jeweiligen Moleküls gegen das Ozon bedingt sind. Speziell die Aufspaltung der gebildeten Ozonide ist Bedingungen unterworfen, die sich nicht mit Sicherheit voraussagen lassen und die jeweils erst für das erhaltene Ozonid ausgearbeitet werden müssen. Besondere Beachtung ist dabei der etwaigen Explosionsgefahr zu widmen.

Die Einwirkung des Ozons auf die zu untersuchende Substanz im unverdünnten Zustande ist nicht ratsam, da sie nur in kleinen Mengen quantitativ verläuft. Am besten arbeitet man in Lösungen von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, als zwei Substanzen, die von Ozon verhältnismäßig wenig angegriffen werden und die sich von dem gebildeten Ozonid leicht bei tieferer Temperatur entfernen lassen. Bei gewissen gegen Wasser sehr beständigen Ozoniden ist auch Eisessig als Lösungsmittel benutzt worden⁵⁰⁾. Bei leicht zersetzlichen und explodierenden Ozoniden ist für gute Kühlung zu sorgen.

Die Dauer der Ozonisation ist recht verschieden. Im allgemeinen erfolgt die Ausnützung des ozonhaltigen Sauerstoffs am besten, wenn man größere Mengen der zu ozonisierenden Substanz auf einmal verarbeitet. Die Beendigung der Reaktion stellt man in der Weise fest, daß man mit Bromeisessig auf Entfärbung prüft.

Für die Reinigung der Ozonide ist bis jetzt nur eine Methode bekanntgeworden, nämlich das Lösen des Ozonides in Essigester und nachheriger Fällung desselben mit Ligroin⁵¹⁾.

Die Spaltung der Ozonide erfolgt mit wenigen Ausnahmen durch Zugeben von Wasser. Je nach der Spaltbarkeit des betreffenden Ozonides wendet man dabei verschiedene Temperaturen an. Bilden die Spaltprodukte keine zersetzlichen Aldehyde, so kann man die Zerlegung durch Zusatz von verdünntem Alkali beschleunigen⁵²⁾.

Bei in Wasser löslichen ungesättigten Körpern kann die Ozonisation und Spaltung in einem Prozeß durchgeführt werden, eine Methode, die bei der Spaltung ungesättigter Amine angewendet wird.

[A. 255.]

Al Rāzī (Rhases) als Chemiker.

Von Prof. Dr. JULIUS RUSKA, Heidelberg.

Nach einem Vortrag auf der Leipziger Naturforschertagung 1922.

(Eingeg. 21./10. 1922.)

Der Glanz der ärztlichen Tätigkeit al Rāzīs hat die übrigen Seiten seines vielseitigen Schaffens verdunkelt und auch die der Chemie gewidmeten Schriften in Vergessenheit geraten lassen. Noch H. Kopp fertigt ihn 1875 in seinen Beiträgen zur Geschichte der Chemie in einer Anmerkung ab. M. Berthelot hat in dem groß angelegten Quellenwerk La Chimie au Moyen Age zum erstenmal eine lateinische Übersetzung bekanntgegeben, die Liber Secretorum Bubacaris überschrieben ist und sich als ein Werk des al Rāzī ausgibt. Daß der Originaltext dieser Schrift in Leipzig liegt und schon 1838 von H. L. Fleischer katalogisiert wurde, war ihm ebenso entgangen wie der Hinweis des damals 26-jährigen Eilhard Wiedemann in der Z. d. d. Morgenl. Ges. vom Jahr 1878.

In ungeahnter Weise bereicherte ein Handschriftenfund in der Bibliothek des Nawāb (Nabob) von Rāmpūr östlich von Delhi unsere Kenntnisse. Der Chemiker und Orientalist H. E. Stapleton entdeckte dort einen Sammelband alchemistischer Abhandlungen aus dem 13. Jahrhundert, über den er in den „Memoirs“ der Asiatic Society of Bengal 1910 berichtet hat. In mehreren Fällen scheint der ursprüngliche Sammler Handschriften benutzt zu haben, die sich im Besitz des

³⁸⁾ B. 37, 3431; A. 343, 311. ³⁹⁾ B. 36, 1936. ⁴⁰⁾ B. 39, 4125.

⁴¹⁾ B. 48, 32 u. 868. ⁴²⁾ B. 49, 1029. ⁴³⁾ A. 409, 149.

⁴⁴⁾ A. 343, 351. ⁴⁵⁾ B. 40, 2823; Seitz, Dissertation, Kiel 1913.

⁴⁶⁾ A. 490, 96 u. 115.

⁴⁷⁾ Walter, Dissertation, Berlin 1922.

⁴⁸⁾ B. 52, 65; Ch. Z. 1917, 117. ⁴⁹⁾ Ch. Z. 1920, 157.

⁵⁰⁾ B. 39, 2844. ⁵¹⁾ B. 38, 1195. ⁵²⁾ B. 41, 41.