

Die Oxydation gesättigter Kohlenwasserstoffe durch Ozon.

Von RUDOLF KOETSCHAU und WALTER FLEMMING

Vorgetragen am 28. September 1923 auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Jena in der Fachgruppe für Fettchemie ¹⁾.

(Eingeg. 29./9. 1923.)

Die Oxydation gesättigter Kohlenwasserstoffe durch Ozon ist bisher kaum untersucht worden, was aus zwei Gründen begreiflich ist. Einmal ist durch die Forschungen von C. Harries und seinen Mitarbeitern festgestellt worden, daß die eindeutige Anlagerung des Ozonmoleküls unter Bildung der Ozonide lediglich an der Stelle der doppelten und dreifachen Bindung stattfindet. Andererseits läßt der hohe Preis des Ozons seine technische Verwertung noch recht aussichtslos erscheinen. Aber auch vom wirtschaftschemischen Standpunkt sind alle Reaktionen bedeutsam, die eine Oxydation von gesättigten Kohlenwasserstoffen zu Produkten ermöglichen, welche natürliche Fettsäuren ersetzen können, selbst wenn solche Reaktionen zurzeit unwirtschaftlich erscheinen.

Der eine von uns (K.) hat früher gezeigt ²⁾, daß man Mineralöle durch den typischen Verlauf der Ozonaufnahme voneinander unterscheiden kann. Die Untersuchung von 9 Mineralölen ergab damals folgendes ³⁾:

„Die Kurven der Ozonaufnahme zeigen einen anfangs sehr steilen Verlauf. Die maximale Gewichtszunahme liegt zwischen 16 und 17 %. Nach der Aufnahme von etwa 8 %, also der Hälfte, wird der Verlauf der Kurven wesentlich flacher, um schließlich eine Umknickung zu erfahren. Bei sehr langer Ozonisation wirkt das Ozon auf die Ozonide ein, welche heller werden, Zersetzungserscheinungen zeigen und sich teilweise im Öle lösen. (Geruch nach niedrigeren Fettsäuren, CO₂-Bildung.) Außer den im Mineralöl unlöslichen Ozoniden werden auch lösliche Oxydationsprodukte gebildet, die ebenfalls noch Ozonidcharakter haben (Ozonide zweiter Ordnung). Die verschiedenen Kurven ergeben einen, je nach der Reinheit der Öle typischen Verlauf; gegenüber der sehr steilen Kurve des Braunkohlengasöles (Jodzahl 60) werden die Kurven der amerikanischen Spindelöle (Jodzahl 4–14) immer flacher, bis sie schließlich bei den hochraffinierten Vaselineölen, deren Jodzahl bei Null liegt, einen linearen Verlauf nehmen. Diese „Weißöle“ zeigen keine Ozonidabscheidung, dagegen eine merkwürdige Erhöhung der Viscosität, was namentlich bei einem russischen Öl beobachtet wurde. So stieg die Viscosität eines russischen Vaselineöles von 4–50°, nach der Aufnahme von 5,4 % Sauerstoff auf etwa 15–50°; mit der zehnfachen Menge absoluten Alkohol geschüttelt, lösten sich davon etwa 40 %. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterließ ein glasklarer Sirup, der sich bis auf die fast vollständige Löslichkeit in Petroläther wie ein Ozonid verhielt.“

In der neueren Literatur hat außerdem vor allem C. Harries darauf hingewiesen, daß auch gesättigte Verbindungen, wie Kohlenwasserstoffe und Äthylalkohol, mit Ozon reagieren. Wir zitieren folgendes aus Harries bekanntem Werk ⁴⁾:

Seite 1: „Über die Einwirkung des Ozons auf gesättigte organische Verbindungen.... Die Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe, z. B. Hexan oder Gemische wie Petroläther, Ligroin, werden von Ozon langsam aber deutlich angegriffen. Man erhält dabei Gemenge von verschiedenen Verbindungen, unter denen sich sogar Ozonide oder Peroxyde befinden. Außerdem entstehen Aldehyde und Fettsäuren. Beim Hexan wurde so Adipinsäure gefunden.“

Seite 281: „Verhalten der Lösungsmittel bei der Ozonisation.... Hexan, welches früher sehr viel verwendet wurde, kommt neuerdings immer mehr ab, nachdem sich herausgestellt hat, daß das käufliche Hexan von Kahlbaum sehr stark Brom entfärbt. Aber auch Hexan, welches diese Eigenschaften nicht besitzt, ist recht unbeständig gegen stärkeres Ozon. Ich habe über das Verhalten des Hexans für sich gegen Ozon eine eingehende Untersuchung ausgeführt und dabei gefunden, daß es ziemlich leicht davon verändert wird. Unter den Einwirkungsprodukten fanden sich Aldehyde wie Valeraldehyd, Monocarbonsäuren, peroxydartige Körper und Adipinsäure.“

Seite 287: „Über die Oxydation des Äthylalkohols durch Ozon“. Hierbei erhielt Harries im Jahre 1910 eine peroxydartige Verbindung, welche verschieden war von den seitens von v. Baeyer und Villiger 1901 durch Einwirkung von Alkylsulfat und Wasserstoffsuperoxyd erhaltenen Alkylhydroperoxyden. Das von

Harries gewonnene Produkt hatte folgende, von dem Äthylhydroperoxyd verschiedene Eigenschaften:

Seite 289: „Fehlingsche Lösung wird sehr stark reduziert, oft schon in der Kälte, dabei ist lebhaft Entwicklung eines Gases zu beobachten. Dasselbe ist als Sauerstoff durch einen glimmenden Span leicht zu identifizieren.“

Silbernitrat und Ammoniak scheiden ein weißes Salz ab, das aber sofort zu metallischem Silber reduziert wird, wobei ebenfalls Sauerstoffentwicklung auftritt. Mit Bleiessig findet beim Erwärmen ebenfalls starke Sauerstoffentwicklung statt, und gelbes Bleioxyd wird abgeschieden. Beim Vermischen mit Wasser entsteht Wasserstoffsuperoxyd, und der Geruch nach Acetaldehyd macht sich bemerkbar. Alle diese Eigenschaften, wie die enorme Explosionskraft weisen auf ein Peroxyd hin.“

Fon Robert schreibt in seinem Buch „Das Ozon“ ⁵⁾: „daß bei gesättigten organischen Verbindungen das Ozon äußerlich rein oxydierend einwirkt, und daß es bisher nur eine Hypothese sei, wenn man auch bei diesen Reaktionen ein Ozonid als Zwischenglied annimmt“. Ferner sagt derselbe Autor:

Seite 127: „Viele Einwirkungen des Ozons werden auch mit anderen Oxydationsmitteln erreicht. Es bleiben aber genügend Reaktionen übrig, die dem Ozon als Oxydationsmittel allein eigen sind. Diese wären geeignet, eine Anlagerungshypothese zu befürworten. Es werden aber noch Versuche angestellt werden müssen, durch Änderungen der Bedingungen eventuell zur Reindarstellung der bisher hypothetischen Ozonide zu gelangen oder sonst Beweise für ihre vermutliche Existenz beizubringen.“

Seite 129: „Auf gesättigte Kohlenwasserstoffe schien Ozon trotz seiner starken Oxydationskraft nicht einzuwirken.“

Seite 148 heißt es über die Reaktionsfähigkeit gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Ozon: „Bei längerer Behandlung mit Ozon tritt Hydrolyse ein, so daß zunächst primäre Alkohole gewonnen werden, die dann weiter zu den entsprechenden Aldehyden und Säuren oxydiert werden.“

Seite 149: „Irgendeine Beobachtung über die Bildung von Ozoniden oder ozonidartigen Verbindungen ist bisher bei gesättigten Kohlenwasserstoffen, wie auch anzunehmen war, nie gemacht worden.“

Seite 193: „Der gesättigte Sechsring im Hexahydrobenzol wird von Ozon nicht angegriffen.“

Weiterhin sind die Untersuchungen von J. Tausz über die Anreicherung der optisch-aktiven Erdölbestandteile mittels Ozon zu erwähnen ⁶⁾. Werden die bei der Ozonbehandlung von Roherdöl zurückbleibenden, unangegriffenen Öle weiter mit Ozon behandelt, so entstehen bei längerer Dauer der Einwirkung schwer trennbare, neue Produkte, die in Petroläther teilweise löslich sind und durch Natronlauge oder Zinntetrachlorid ausgefällt werden.

Schließlich hat C. R. Rath kürzlich in einem Aufsatz ⁷⁾ „Über die Bedeutung und Anwendung des Ozons in der organischen Chemie“ bemerkt, daß man zwei grundsätzlich voneinander verschiedene Vorgänge zu unterscheiden habe:

1. Die Wirkung des Ozons als reines Oxydationsmittel;
2. Die Anlagerung des Ozons als Ganzes an eine ungesättigte organische Verbindung unter Bildung der sogenannten Ozonide.

Der genannte Autor fährt dann fort: „Die unter Ziffer 1 fallenden Reaktionen sollen hier nicht näher besprochen werden, da sie keine Besonderheit des Ozons darstellen und auch fast stets auf anderem Wege erreicht werden können. Bei der Einwirkung des Ozons auf gesättigte Kohlenwasserstoffe werden dieselben unter Bildung der entsprechenden primären Alkohole und weiterhin der Aldehyde und Säuren oxydiert. Nur ein Fall dürfte von besonderem Interesse sein, nämlich die Einwirkung von Ozon auf Methan, die so glatt verläuft, daß diese Reaktion von Hauser und Herzfeld zu einer Methode der quantitativen Bestimmung von Methan in Gasgemischen ausgearbeitet worden ist. Irgendeine Bildung von Ozonanlagerungsprodukten an gesättigte Kohlenwasserstoffe ist dagegen bisher nicht beobachtet worden.“

Sowohl Tausz ⁸⁾ wie Koetschau ⁹⁾ hatten festgestellt, daß nach längerer Einwirkung von Ozon auf flüssige oder feste Erdölanteile Reaktionen stattfinden, die jedoch zu schwer trennbaren neuen Produkten führen. Bei der verwinkelten Zusammensetzung von Mineralöl und Paraffin scheint das erklärlich. Die Auswahl eines einheitlichen, wohldefinierten Kohlenwasserstoffes versprach dem-

⁵⁾ Stuttgart 1916.

⁶⁾ Chem. Ztg. 1919, 225; Zentralbl. 4, 124 [1919]: „Über Erdöl, Bitumen, Ölschiefer und künstliche Schmieröle“, C. Engler-Festschrift von K. Pfeiffer, Leipzig 1922, S. 41.

⁷⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 35, 717 [1922]. Dort wird übrigens der Siedepunkt des Äthlenozonids irrtümlich mit 80° im Vakuum angegeben, während diese äußerst explosive, von Harries und Koetschau entdeckte Verbindung bei 18° unter 16 mm Druck übergeht. In Anbetracht der Gefährlichkeit des Äthlenozonids sei dies hier ausdrücklich festgestellt (R. Koetschau).

⁸⁾ loc. cit.

⁹⁾ loc. cit.

¹⁾ Referat s. Ztschr. f. angew. Chem. 36 [1923]; den Vortrag („Zur Oxydation von Kohlenwasserstoffen“) hielt R. Koetschau in gekürzter Form.

²⁾ R. Koetschau, Über Erdölözonide, Ztschr. f. angew. Chem. 35, 500 [1922].

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Harries, Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen, Berlin 1916.

gegenüber mehr Erfolg, um den Verlauf der Oxydation gesättigter Kohlenwasserstoffe durch Ozon aufzuklären. Die Erfahrungen mit den ziemlich leicht angreifbaren naphthenreichen „Weißölen“ legen die Oxydation eines hochsiedenden cyclischen gesättigten Kohlenwasserstoffes nahe, und zwar des jetzt unter dem Namen Dekalin leicht zugänglichen Dekahydronaphthalins.

Die Untersuchung der längeren Einwirkung von Ozon auf Dekahydronaphthalin ergab nun die bei den naphthenhaltigen Mineralölen beobachtete lebhaftige Oxydation, kenntlich durch das starke Ansteigen der Viscosität und des Brechungsindex.

Es werden hierbei vorwiegend peroxyartige Oxydationsprodukte gebildet, die im Gegensatz zu den normalen Ozoniden in gesättigten Kohlenwasserstoffen, z. B. Petroläther oder Dekalin selbst, weitgehend löslich sind. Die Reaktionsprodukte enthalten aktiven Sauerstoff, der durch Behandlung mit Wasser unter Bildung von Wasserstoffsperoxyd abgespalten wird, ähnlich wie dies bei den Ozoniden der Fall ist. Dabei treten jedoch nicht die den letzteren eigentümlichen, aldehydischen Spaltstücke auf, sondern es entstehen hydroxyl- und carboxylhaltige Verbindungen.

Die Oxydation ist sehr weitgehend und wird noch dadurch kompliziert, daß anscheinend der Ring zum Teil aufgespalten wird unter Bildung von Kohlensäure und nicht näher definierten Spaltstücken. Als direktes Reaktionsprodukt unter Erhaltung des Ringsystems wurde, jedoch nur in geringer Menge, Dekahydronaphthol beobachtet. Die Konstitution der peroxyartigen Stoffe und Säuren steht noch nicht fest.

Im einzelnen teilen wir folgendes über unsere Versuche mit, die jedoch noch nicht abgeschlossen werden konnten; immerhin geben sie bereits ein Bild über die relativ leichte Angreifbarkeit des vollkommen hydrierten Naphthalins.

Das zur Ozonisation verwendete Dekalin war zunächst das im Handel befindliche technische Produkt nach erfolgter Rektifizierung. Später haben wir den Kohlenwasserstoff sorgfältig mit konzentrierter und rauchender Schwefelsäure gereinigt, bis letztere nicht mehr dunkel gefärbt wurde.

Diese beiden Produkte hatten folgende Eigenschaften:

1. Rektifiziertes Dekalin, $K_p = 189^\circ$
 $n_{20} = 1,4789$
2. Dekalinraffinat aus 1., $K_p = 189^\circ$ $d_{15} = 0,8840$
 $n_{20} = 1,4763$.

Über Dekalin liegen neuerdings verschiedene Veröffentlichungen vor, aus denen einige Daten genannt seien. So geben z. B. J. B. Coleman und P. Bilham¹⁰⁾ folgende Zahlen an für das käufliche technische Dekalin:

$$n_D^{20} = 1,4815 \quad d_{15} = 0,8947 \quad K_p = 180^\circ - 197^\circ$$

Das käufliche Produkt enthielt jedoch 80 % der Deka- und 18 % der Tetrahydrostufe neben 1–2 % Wasser; erst nach wiederholtem Schütteln der Hauptfraktion mit einer Mischung 1 : 1 von rauchender und konzentrierter Schwefelsäure sowie nach Destillation und Trocknung wurden die Daten von Leroux¹¹⁾ erhalten.

Besonders beachtenswert ist ferner die Arbeit von Willstätter und Seitz¹²⁾ über die Hydrierung des Naphthalins mittels Platinmohr von verschiedenen Sauerstoffgehalten, wobei die nachstehenden Werte gefunden wurden:

$$\text{Naphthalin} \\ n_D^{20} = 1,58987$$

Reines Tetrahydronaphthalin

$$n_D^{20} = 1,5428; K_{p.716,2} = 204,0 = 204,5^\circ \text{ korr. } 206,5 - 207,0^\circ d_{4,0}^{20,0} = 0,9712$$

Reines Dekahydronaphthalin

$$n_D^{20} = 1,4795; K_{p.715,4} = 188^\circ - 189^\circ \text{ korr. } 190,5 - 191,5 (760) d_{4,0}^{20,0} = 0,8942$$

Hieraus ist ersichtlich, daß wir ein genügend reines Ausgangsmaterial in den Händen haben. Bei einem Vorversuch wurde zunächst rektifiziertes Dekalin in dem früher¹³⁾ beschriebenen Absorptionsgefäß pro Gramm zwei Stunden lang mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt. Wir benutzten 6 Ozonelemente bei einem stündlichen Durchgang von 3 l Sauerstoff (im Rotamesser bestimmt). Die Gewichtszunahme betrug 14,35 %. Anfangs traten harzartige Flocken auf, die sich allmählich wieder auflösten, unter starker Erhöhung der Viscosität, wie bei den Vaselineölen. Letzteren entsprechend verlief auch die Kurve der Sauerstoffaufnahme linear.

Der Brechungsindex stieg auf $n_{20} = 1,4970$. Das erhaltene viscoses Öl war gelblich, roch ozonidartig und war nicht explosiv. Während der Oxydation entwickelte sich Kohlensäure.

Für eine Ozonisation in größerem Maßstabe verwendeten wir raffiniertes Dekalin. Auch hier schieden sich zuerst weiße Flocken ab, die zu Boden sanken und sich in eine glashelle, harzartige Masse verwandelten. Diese wurde allmählich gelb, dann braun und ging in ein schweres, sehr viscoses Öl über. Aus den Harzflocken entwickelten sich während der Ozonisation feine Gasbläschen. Eine Erwärmung konnte während des Prozesses nicht beobachtet werden.

Bei fortschreitender Ozonisation lösen sich alle abgeschiedenen Produkte wieder auf; nach längerem Stehen hat sich jedoch in einem Falle die anscheinend kolloide Lösung wieder in zwei Schichten getrennt. Bleibt ozonisiertes Dekalin längere Zeit stehen, so nimmt es rotbraune Farbe an und zeigt im Sonnenlicht schwache, grüne Fluoreszenz. Farbe und Fluoreszenz verschwinden durch neues Ozonisieren.

Die Löslichkeitsverhältnisse des ozonisierten Dekalins sind von der Dauer der Ozonisation abhängig. Anfänglich löst sich alles in Petroläther 1 : 1, später treten Trübungen auf, und schließlich bleibt ein goldgelber, zähflüssiger Rückstand. Durch Eisessig werden die Oxydationsprodukte mit brauner Farbe gelöst; Essigsäureanhydrid löst das Öl fast ganz, Alkohol löst es vollkommen.

Ein Teil der anfänglich bei der Ozonisation abgeschiedenen glashellen Harze wurde nach dem Dekantieren des Dekalins in Äther gelöst. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein gelbes, sehr viscoses, nicht explosives Öl, dessen Geruch an die Ozonide oder Peroxyde ätherischer Öle erinnerte. Das Produkt zeigte, mit Jodkaliumlösung gekocht und mit Stärke versetzt, eine starke Blaufärbung. Die Zersetzung des Peroxyds durch Kochen mit Wasser verlief sehr langsam, selbst nach wochenlangem Stehen war noch aktiver Sauerstoff nachweisbar.

Aus dem Peroxyd schieden sich nach längerem Stehen in sehr geringer Menge weiße Kristalle ab. Schmelzp. 148° , fast unlöslich in Äther, löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion (10,6 mg verbrauchten 1,3 ccm $\frac{1}{10}$ n.NaOH).

Auch aus dem weitgehend, bis zur Auflösung der Harze, ozonisiertem Dekalin schieden sich weiße Kriställchen ab. Schmelzp. 112° , löslich in Wasser mit saurer Reaktion, unlöslich in heißem Benzol, löslich in warmem Anilin. Fehling'sche Lösung wurde nicht reduziert. Eisenchlorid gab keine charakteristische Färbung. Ähnlich der Hexahydrosalicylsäure (Schmelzp. 111°)¹⁴⁾ gaben die Kristalle ein weißes Bariumsalz, das aus der wässrigen Lösung durch Zugabe von Alkohol in Flocken ausgeschieden werden konnte.

Bei der Titration der wässrigen Lösung verbrauchten 0,0118 g Substanz 1,23 ccm $\frac{1}{10}$ n.NaOH. Sowohl mit dieser wie der vorgenannten Säure konnten infolge der äußerst geringen Menge keine Untersuchungen angestellt werden.

Es wurden nun weiterhin Spaltversuche mit der Gesamtmenge des ozonisierten Dekalins vorgenommen, und zwar einmal durch Kochen mit Wasser, andererseits durch direkte Wasserdampfdestillation. Dabei ergab sich deutlich, daß die Einwirkung des Ozons nicht einheitlich erfolgte, sondern tiefgreifend und kompliziert, zum Teil unter Aufspaltung des hydrierten Ringsystems.

Für die Spaltungen wurde das Ausgangsmaterial nicht bis zur Auflösung der Peroxydarze ozonisiert, sondern es kam das dekantierete Öl zur Verwendung.

A. Zersetzung mit kochendem Wasser.

Das Öl hatte den Brechungsindex $n_{20} = 1,4858$ (ursprünglich 1,4763). Es wurde zwei Stunden mit Wasser am Rückflußkühler gekocht. Dabei trat ein äußerst intensiver, menthol- und campherartiger Geruch auf. Das Wasser reagierte schwach sauer gegen Lackmus und zeigte starke Bräunung mit angesäuertem Jodkaliumlösung.

Die Destillation des so zersetzten Öles ergab folgende Fraktionen:

1. $170-189^\circ$ 32,4 % $n_{20} = 1,4755$
2. $189-195^\circ$ 34,4 % $n_{20} = 1,4779$
3. $195-260^\circ$ 20,8 % $n_{20} = 1,4902$.

Wiederholte Fraktionierung:

- a) $176-187^\circ$ 27,7 % $n_{20} = 1,4759$
- b) $187-193^\circ$ 37,3 % $n_{20} = 1,4792$
- c) $193-238^\circ$ 21,9 % $n_{20} = 1,4922$.

Der Rückstand bestand aus einem zähen, dunklen Harz. Die Fraktionen a–c reagierten mit metallischem Natrium unter Gasentwicklung, besonders die Fraktion c, welche dabei zu einer Gallerte erstarrte.

¹⁴⁾ Ber. 27, 2472; Beilstein 2, 1483.

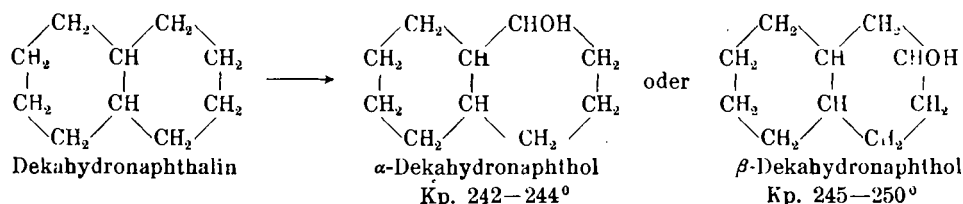
¹⁰⁾ Chem. Age 7, 554 [1922]; Zentralbl. 1923, 1/2, 402.

¹¹⁾ Compt. rend. 139, 672; Zentralbl. 2, 1654 [1904]; K_p 187°–188° (korr.) $d_0 = 0,8930$; $d_{20} = 0,8720$.

¹²⁾ Ber. 56, 1788 [1923]; Zentralbl. 3, 378 [1923].

¹³⁾ Koetschau, Ztschr. f. angew. Chem. 35, S. 512, Fig 5 [1922].

Der starke mentholartige Geruch, namentlich der höheren Fraktionen, ließ die Anwesenheit von Dekahydronaphthol vermuten:



Die beiden bekannten Isomeren¹⁵⁾ siedeten zwar etwas höher als die Fraktion c, der cyclische Alkohol ist jedoch sehr flüchtig und in der β-Form zersetzlich und konnte daher in niedrig siedenden Anteilen enthalten sein; in dem hochsiedenden Rückstand dürften sich vermutlich seine Zersetzungsprodukte oder aber höhere cyclische Alkohole befinden.

In Anlehnung an die Arbeitsweise zur Trennung zweier Formen des Dekahydronaphthols¹⁶⁾ wurde daher die Fraktion c mit Petroläther versetzt und in einem Gemisch von Äther und Kohlensäure stark abgekühlt. Nach längerem Stehen und Kratzen an der Gefäßwandung mit dem Glasstab erstarrte die Masse zu einem Kristallbrei langer feiner Nadeln, die mit abgekühltem Petroläther ausgewaschen wurden. Schmelzp. 62°, Geruch intensiv nach Menthol, besonders beim Eintragen in kochendes Wasser. Nach Literaturangaben¹⁷⁾ ist α-Dekahydronaphthol leicht flüchtig mit Wasserdämpfen und besteht aus farblosen Nadeln vom Schmelzp. 62°.

Das zur Zersetzung verwendete, schwach sauer reagierende Wasser wurde dreimal mit Äther extrahiert. Nach Verdampfung des Äthers hinterblieb ein goldbraunes Öl, das sehr viscos war und mentholartig roch. Es reagierte mit Natronlauge und Ammoniak unter Abscheidung von Harzen. Es war ziemlich schwer löslich in Äther, dagegen leicht löslich in Alkohol. Fehlingsche Lösung und ammoniakalisches Silbernitrat wurden nicht reduziert.

B. Wasserdampfdestillation.

Bemerkenswert war, daß sich bei der direkten Erhitzung von ozonisiertem Dekalin auf 110° lebhaft Kohlensäure und Sauerstoff entwickelten; das erhitzte Öl wurde dabei dunkelbraun.

Einige Vorversuche ließen eine Wasserdampfdestillation günstig erscheinen, wobei keine nennenswerte Gasentwicklung auftrat.

200 g ozonisiertes Dekalin, $n_{23} = 1,4845$, wurden mit Wasserdampf destilliert. Wir erhielten 164 g Destillat, $n_{23} = 1,4813$. Im Kolben blieben 18 g Öl zurück, $n_{23} = 1,5030$, schwerer als Wasser. Aus dem Wasserkondensat wurden 5,2 g Öl mit Äther extrahiert, $n_{23} = 1,5073$.

Das Wasserdampfdestillat reagierte mit metallischem Natrium und wurde damit auf dem Wasserbad vier Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Es entstand ein sehr voluminöser, brauner Niederschlag, der mehrfach, nach Verdünnen mit wasserfreiem Äther, dekantiert, mit Äther ausgewaschen und getrocknet wurde. Wir erhielten 9,4 g eines rotbraunen Pulvers, das durch Wasser zum Teil zersetzt wurde; dabei schied sich ein gelbliches, ziemlich dünnflüssiges Öl aus (4 g, $n_{23} = 1,4853$). Aus der rötlichen, mittels konzentrierter Salzsäure versetzten Lösung wurden nach Extraktion mit Äther 1,8 g eines sehr zähflüssigen, braunen Öles von naphthensäureartigem Geruch gewonnen. Von diesem Öl verbrauchten 0,5236 g 32,4 ccm $\frac{1}{10}$ n. NaOH; Säurezahl 347,6.

Die Destillation des mit Natrium gereinigten Öles ergab nach dem Abdestillieren des Äthers folgende Fraktionen (angewandt 120 g):

1. 147–187°	5,5 g	$n_{23} = 1,4755$
2. 187–191°	45,5 g	$n_{23} = 1,4790$
3. 191–195°	39,0 g	$n_{23} = 1,4800$
4. 195–210°	24,0 g	$n_{23} = 1,4853$
Rückstand (harzig)	6,0 g.	

Nach der Rektifizierung erhielten wir nur 5 g vom Siedepunkt über 200°, also kein Dekahydronaphthol.

Das Rückstandsöl der Wasserdampfdestillation war teilweise in Natronlauge löslich, es blieb ein harziger Rückstand. Fehlingsche Lösung wurde schwach reduziert. In Natriumbicarbonatlösung löste sich das Öl zum Teil unter CO_2 -Entwicklung.

Titration: 0,8038 g verbrauchten 22,4 ccm $\frac{1}{10}$ n. NaOH.

Indicator: Phenolphthalein. Säurezahl 156,5.

¹⁵⁾ Ber. 40, 1288; nach Leroux bildet die α-Verbindung mit Na eine gelatinöse Gallerte (Zentralbl. 1, 318 [1911]).

¹⁶⁾ Zentralbl. 2, 1117 [1912].

¹⁷⁾ Zentralbl. 1, 365 [1906].

Die Substanz erhielt noch 36,3 % Unverseifbares, $n_{23} = 1,5235$. Zur weiteren Trennung wurden 10,6 g des Rückstandsöles der Wasserdampfdestillation mit Natriumbicarbonatlösung geschüttelt.

Unter Kohlensäureentwicklung und Rotbraunfärbung löste sich ein Teil der Substanz. Man ließ über Nacht stehen und wiederholte dann die Ausschüttelung mit Bicarbonat. Es blieb ein Rückstand von 6,0461 g = 57 %, $n_{23} = 1,5190$.

Die Lösung wurde mit konzentrierter Salzsäure versetzt und mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen des Äthers erhielten wir 3,31 g Säure, $n_{23} = 1,49990$, von tiefrotbrauner Farbe und grüner Fluoreszenz.

d_{15} (im Pyknometer bestimmt) = 1,1344.

Titration: 0,4533 g Säure verbrauchten 30,3 ccm $\frac{1}{10}$ n. NaOH. Säurezahl: 375.

Bei der Ozonisation des Dekahydronaphthalins werden demnach Peroxyde, cyclische OH-Verbindungen und Säuren gebildet. Eine genauere Identifizierung der durch die Einwirkung des Ozons entstandenen mannigfaltigen Spaltstücke wird erst nach weiteren Untersuchungen möglich sein. Aus dem Vorstehenden geht jedoch bereits hervor, daß cyclische gesättigte Kohlenwasserstoffe gegenüber Ozon eine merkwürdige Unbeständigkeit aufweisen. Als Lösungsmittel bei Ozonisationen dürfen daher Naphthene nicht verwendet werden.

Ob die aus Vaselineölen und aus Dekalin mittels Ozon erhaltenen viscosen Öle technische Bedeutung haben, läßt sich noch nicht entscheiden. Versuche, das eingedickte Vaselineöl zu pharmazeutischen Zwecken zu verwenden, führten noch zu keinem nennenswerten Ergebnis. Trotzdem verdienen die beschriebenen Oxydationswirkungen auch vom technischen Standpunkt und nicht zuletzt von dem der Fettsäuresynthese Beachtung. [A. 195.]

Zur Frage der Deckkraftbestimmung von Farben.

Von Dr. J. F. SACHER, Düsseldorf.

(Eingeg. 29./9. 1923.)

Schon seit vielen Jahren wurden in den Fachblättern seitens der interessierten Kreise Anregungen gegeben, hinsichtlich der chemischen und physikalischen Untersuchung von Farben und Anstrichmitteln aller Art einheitliche Methoden zu vereinbaren; aber erst in diesem Jahre ist man dieser Frage nähergetreten. Im Verein mit Vertretern der Farben- und Lackfabrikanten einerseits, der Eisenbahnbehörden, Schiffswerften und anderer Großverbraucher von Anstrichmitteln andererseits übernahm der „Deutsche Verband der Materialprüfungen für die Technik“ die Aufgabe, einheitliche Methoden zur Prüfung und Bewertung von Anstrichmitteln aufzustellen.

In der zweiten am 7. April dieses Jahres im Ingenieurhause zu Berlin stattgefundenen Sitzung des „Unterausschusses für Prüfungsverfahren für Anstrichstoffe“ wurde unter anderm über die Ausführung der Ermittlung der Deckkraft von Farben und Anstrichmitteln gesprochen, und man entschied sich nach längerer Diskussion für die Deckkraftbestimmung durch Aufstreichen der streichfertigen Farben auf eine bestimmte Fläche mit zinnoberroten Streifen bis zur völligen Deckung derselben. Als Maß der Deckkraft wird hierbei der durch Wägung der gestrichenen Platte oder des Farbengefäßes vor und nach bewirktem Anstrich ermittelte Farbaufwand angenommen. Mit Hilfe dieser Prüfung kann man indessen nur verhältnismäßig große Unterschiede der Deckkraft der zu vergleichenden Farben feststellen. In manchen Fällen kann diese Methode gänzlich versagen oder zu unrichtigen Schlußfolgerungen Veranlassung geben. So wird man beim Vergleiche zweier guter Eisenoxydfarben, von denen die eine beispielsweise einen Gehalt von etwa 70 % Eisenoxyd, die andere einen solchen von etwa 90 % aufweist, ein Maß der Deckkraft mit Hilfe dieser Methode gar nicht erzielen können; denn beide Farben decken so gut, daß bereits die ersten Aufstriche die Unterlage nicht mehr durchscheinen lassen. Ist nun die eisenoxydärmere Farbe überdies mit einer größeren Menge Bindemittel versetzt, so würde die Wägung des Farbaufwandes ein geringeres Gewicht als bei der eisenoxydreicheren, mit weniger Bindemittel angeriebenen Farbe er-