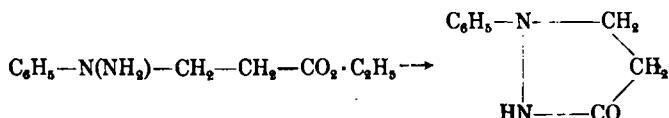
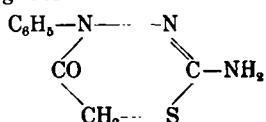


Er ist in derselben Weise charakterisierbar wie der as-Phenylhydrazinoessigester und geht bei der Verseifung in das 1-Phenyl-3-Pyrazolidon über.



Mit Eisenchlorid wird es zum entsprechenden Pyrazolon oxydiert. Das Studium der Einwirkung von Rhodanessigester auf Phenylhydrazin führte Harries zur Auffindung einer neuen Klasse von Verbindungen, den Pyrithiazinonen. Rhodanessigsäure und Phenylhydrazin kuppeln in ätherischer Lösung zu Anil-imidocarbaminothioglykolsäure $C_6H_5-NH-N=C(NH_2)-S-CH_2-CO_2H$. Der Nachweis einer freien Aminogruppe war der Beweis für die symmetrische Anlagerung der Rhodanessigsäure an das Phenylhydrazin. Durch Überschmelzen wird die Thioglykolsäure in ein Anhydroprodukt übergeführt, das noch die Aminogruppe enthielt, die sich durch ihre Reaktion mit salpetriger Säure nachweisen ließ. Damit war nachgewiesen, daß hier eine neue Verbindung der Formel



vorlag. Mit dieser Abhandlung schließt die Reihe der Untersuchungen über das Hydrazin. Harries hat nur im Jahre 1903 noch eine Bichtigung einer Arbeit von Bamberger und Tichinsky ausgeführt. Bamberger und Tichinsky wollten das Phenyl-diäthyltriazan isoliert haben. Harries weist nach, daß das vermeintliche Triazan nichts weiter wie Äthylanilin ist, wie er es schon früher analog beim Phenyldimethylnitrosohydrazin beobachtet hat.

Man könnte die geschilderten Arbeiten als Jugendarbeiten bezeichnen, wenn sie auch zum Teil erst in späteren Jahren ausgeführt wurden. Harries hat sich aber damit die Grundlage geschaffen, die er brauchte, als er seine berühmten Arbeiten begann, die Ozon- und Kautschukarbeiten. Die weitgehende Aufklärung und Erkenntnis dieses bisher dunklen Gebiete der Chemie verdankt er seinen Jugendarbeiten.

Die Harriessche Reaktion.

Von Dr. RUDOLF KOETSCHAU, Hamburg.

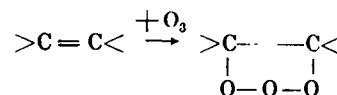
Unter der Harriesschen Reaktion verstehen wir die Einwirkung des Ozons auf ungesättigte organische Verbindungen, wobei diese an der Stelle der doppelten Bindung angegriffen werden. Das eigentliche Wesen der Reaktion und der ihr eigentümliche Wert für die Synthese und Konstitutionsermittlung beruht auf dem Nachweis und gegebenenfalls der Isolierung von Zwischenprodukten, welche durch direkte Anlagerung des Ozonmoleküls an die Doppelbindung entstehen. Es ist das Verdienst von C. Harries, diese Reaktionsprodukte entdeckt zu haben; sie wurden von ihm „Ozonide“ genannt und stellen eine ganz neue, äußerst interessante Körperklasse unter den synthetisch-organischen Verbindungen dar.

Die Untersuchung der Einwirkung von Ozon auf organische Verbindungen hatte bis zum Jahre 1904 nur äußerst dürftige Ergebnisse gezeitigt. Wenn auch die starke Oxydationskraft des Ozons bekannt war, so war es doch nie gelungen, zu eindeutigen Reaktionen für präparative oder analytische Zwecke zu gelangen. Hierfür ist ein typisches Beispiel die schon von Schönbein untersuchte Oxydation des Äthylens. Sowohl Schönbein wie andere Chemiker, die in derselben Richtung arbeiteten, stellten zwar Kohlensäure, Formaldehyd und Ameisensäure als Einwirkungsprodukte fest, aber die stets beobachteten heftigen Explosionen verhinderten eine Aufklärung des Reaktionsverlaufes. Auch in neuerer Zeit unternommene Versuche des englischen Chemikers Drugman hatten keinen besseren Erfolg; man liest in den betreffenden Arbeiten in der Hauptsache eine resignierte Schilderung der heftigen Explosionen, die es unmöglich machten, irgendwelche Zwischenprodukte zu fassen, selbst bei sehr tiefen Temperaturen. Ein weiteres sehr charakteristisches Beispiel ist die von Otto und Trillat versuchte Oxydation von Phenoläthern mit ungesättigter Seitenkette. Auf diese Weise konnte die Doppelbindung unter Bildung einer Aldehydgruppe angegriffen werden, was zu der damals technisch verwerteten Gewinnung von Vanillin und Piperonal aus Isoeugenol oder Isosafrol in Frankreich führte. Aber der Reaktionsverlauf blieb ungeklärt.

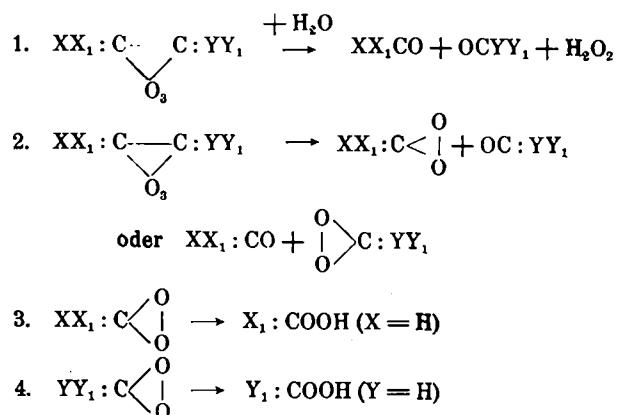
Wie wichtig nun die restlose Aufhellung des Reaktionsverlaufes bei der Einwirkung von Ozon auf ungesättigte organische Verbin-

dungen ist, und wie bedeutsam vor allem die Isolierung von Zwischenprodukten war, bewies C. H a r r i e s durch eine Reihe von umfassenden Experimentalarbeiten, die zum weitaus größten Teile aus dem Kieler Universitätslaboratorium hervorgegangen sind. In einem stattlichen Band finden wir die bis zum Jahre 1915 veröffentlichten Abhandlungen in Buchform zusammengefaßt, worin sich die in zahlreichen Dissertationen und Einzelveröffentlichungen niedergelegten Resultate um vier Grundpfeiler, nämlich vier Arbeiten in Liebigs Annalen gruppieren.

Die Bildung der Ozonide erfolgt nach dem einfachen Schema



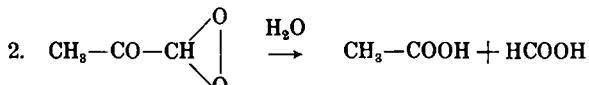
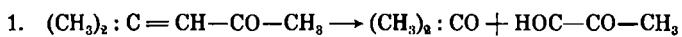
Eingehende refraktometrische Untersuchungen ergaben schließlich die einfache ätherartige Verkettung der drei Sauerstoffatome, wodurch wohl auch die relative Beständigkeit vieler Ozonide zu erklären ist. Mit Wasser können die Ozonide mehr oder weniger schnell zersetzt werden, wobei das Molekül an der Stelle der Doppelbindung auseinanderbricht unter gleichzeitiger Bildung von Aldehyden oder Ketonen sowie eigentümlichen Peroxyden und Säuren:



Auch mit anderen chemischen Agenzien werden Zersetzungsergebnisse erzielt, z. B. durch Erwärmung mit Eisessig, wobei der geschilderte Reaktionsverlauf nach bestimmten Richtungen hin beeinflußt werden kann. Dies hat auch Bedeutung bei der Wahl des Lösungsmittels der zu ozonisierenden Stoffe; so erwies sich z. B. Eisessig als sehr beständig gegen Ozon. Die Ozonide bleiben meist im Eisessig gelöst und können durch direkte Erhitzung der Lösung gespalten werden. Die Neigung vieler Ozonide zu Explosionsen verbietet allerdings häufig die Wahl höhersiedender Lösungsmittel, die man allgemein anzuwenden pflegt, um die Reaktion zu dämpfen und ihren Verlauf genau zu beobachten. Das gilt besonders für die Oxydation von verflüssigten Gasen oder von festen Körpern, wo man den Endpunkt der Reaktion an einer Blaufärbung der Lösung durch überschüssiges Ozon erkennt. Natürlich wird man gesättigte Verbindungen als Lösungsmittel vorziehen, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Chlormethyl. Da auch die aromatischen Doppelbindungen reagieren, vermeidet man am besten Benzol und seine Homologen. Aber auch die Petroleumkohlenwasserstoffe, namentlich die ringförmigen „Naphthene“ sind zu vermeiden, wie erst neuerdings gezeigt wurde. Es ist ersichtlich, daß das Arbeiten mit den Ozoniden großes experimentelles Geschick erfordert. Allgemeingültige Regeln können nicht aufgestellt werden, sondern die Herstellung der Ozonide und ihre Spaltung ist durchaus individuell zu behandeln. Es ist an dieser Stelle das Buch von Fonrobert „Das Ozon“ hervorzuheben, worin die Bedeutung der Harries'schen Reaktion eine ausführliche Würdigung erfahren hat. Hier sei besonders auf die eigenartigen Verhältnisse bei der Zersetzungsgeschwindigkeit von Ozoniden hingewiesen. Ozonide einfach und doppelt ungesättigter, aliphatischer Kohlenwasserstoffe sind ebenso wie die Ozonide hydroaromatischer Körper mit einer Doppelbindung leicht spaltbar, dagegen letztere Verbindungen mit zwei Äthylenbindungen schwer. Ozonide sauerstoffhaltiger Fettkörper sind fast durchweg schon durch Eiswasser leicht zersetzt, ebenso geht die Spaltung bei Ozoniden der Benzalkörper und ihrer sauerstoffhaltigen Abkömmlinge sehr rasch von statthaft. Harries und v. Splawa Neyman haben eine Methode zur genauen Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit von Ozoniden ausgearbeitet und damit einen wichtigen Beitrag zur Kennzeichnung der neuen Körperfamilie gegeben.

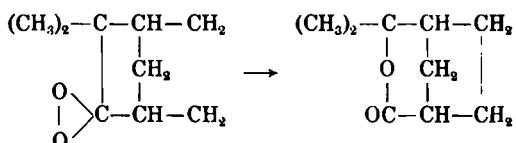
Die Fülle der Harrieschen Untersuchungsergebnisse lehrte bald, daß in den Ozoniden grundsätzlich ganz andere Produkte vor-

lagen als die bisher bekannten Autoxydationsprodukte, die durch einfache Anlagerung von molekularem Sauerstoff als sogenannte „Moloxyde“ erhältlich sind. Die Ozonide erwiesen sich als ganz neuartige Mittel zur Konstitutionsbestimmung, hauptsächlich in bezug auf die Feststellung der Lage von Doppelbindungen. F. R. Robertson weist mit Recht darauf hin, daß bei der Hydrierung ungesättigter Verbindungen zwar die Zahl, nicht aber die Lage von Doppelbindungen bestimmt werden kann; die Harriessche Reaktion gibt jedoch nach beiden Richtungen hin Aufklärung. Oft gelingt es natürlich nicht, die primären Spaltprodukte zu fassen, aber aus den sekundären Produkten kann auf die intermediately gebildeten Spaltprodukte geschlossen werden. So sollte aus Mesityloxyd nach dem Schema Aceton und Methylglyoxal entstehen; man erhält jedoch auch Ameisensäure und Essigsäure, die sich aus dem ebenfalls gebildeten Peroxyd des Methylglyoxals herleiten:



Methylglyoxalperoxyd

Ferner wurde bei der Spaltung des Camphenozonids mittels Eisessig die Bildung von Dimethylnorcampholid beobachtet. Dies kann nur durch ein intermediately vorhandenes Peroxyd erklärt werden, das sich dann umlagert nach folgender Formulierung:



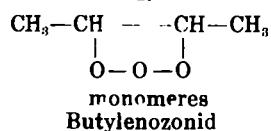
Diese Beispiele ließen sich noch beliebig vermehren.

Wenden wir uns nun zu bestimmten Einzelergebnissen. Wie so häufig auf dem Gebiete der synthetisch-organischen Chemie, hatte Harries die ersten Erfolge bei verhältnismäßig komplizierten ungesättigten organischen Verbindungen, da gerade die allereinfachsten Glieder der aliphatischen Reihe zunächst große Schwierigkeiten boten. Wenn man heute, 20 Jahre nach Entdeckung der Ozonide, die zahlreichen, von Harries in seinem Buch systematisch zusammengefaßten Experimentalarbeiten betrachtet, so wird man sich kaum vorstellen, welche Hindernisse zu überwinden waren.

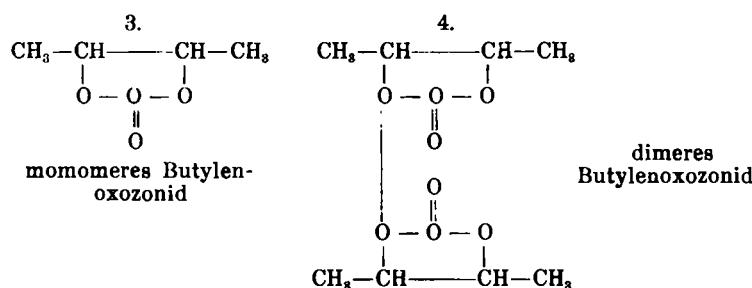
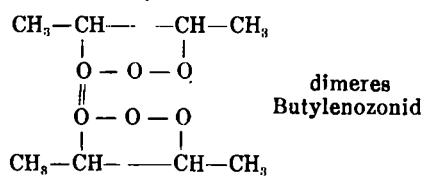
Die Ozonisation der einfachen Olefine, und zwar des normalen Propylens, Amylens und Ileylens gelang Harries und Häffner durch Anwendung verdünnter Chloräthyllösungen und schwacher Ozonkonzentrationen bei sehr tiefen Temperaturen. Im Jahre 1909 stellten dann Harries und Koetschau den Urtyp der Ozonide, das Äthylenozonid $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$, nach einer etwas modifizierten Methode dar. Verdünnte Lösungen von Äthylen in flüssigem Chlormethyl wurden dabei mit sorgfältig gewaschenem 7%igem Ozon unter peinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit zur Reaktion gebracht. Das nach dem vorsichtigen Abdunsten des Lösungsmittels hinterbliebene „einfachste Ozonid“ zeigte die charakteristischen Eigenschaften seiner Körperlasse, nämlich stechender Geruch und trotz einer gewissen Beständigkeit — es ließ sich im Vakuum bei $+18^\circ$ destillieren — eine außerordentliche Explosivität. Das Studium der viel weniger gefährlichen Ozonide des symmetrischen Butylens durch Harries und Evers im Jahre 1912 gab schließlich eine restlose Aufklärung des Reaktionsverlaufes der Olefinozonisation.

Neben einem normalen, leicht flüchtigen und dünnflüssigen Ozonid der monomeren Form, wurde ein zähes, farbloses, dimeres Ozonid erhalten. Unter Verwendung von starkem Ozon wurden außerdem noch die entsprechenden höheren Oxydationsstufen des hypothetischen „Oxozons“ gewonnen. Die von Harries ursprünglich angenommene Existenz des Oxozons O_4 ist allerdings auf Grund neuerer Forschungen von Riesenfeld und Schwab nicht mehr haltbar. Dagegen steht die Existenz der Oxozonide fest, so daß sich für die vier Butylenozonide die folgenden vier Formelbilder ergeben:

1.



2.

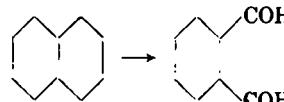


Bei der Spaltung dieser vier Verbindungen mit Wasser erhaltenen Harries und Evers Acetaldehyd, Essigsäure, Wasserstoffperoxyd und molekularen Sauerstoff. Diese Zersetzungprodukte wurden entsprechend den theoretischen Möglichkeiten nebeneinander erhalten.

Von den Kohlenwasserstoffen mit zwei Doppelbindungen sei das Diallyl genannt, von welchem Harries und Türk im Jahre 1905 das Ozonid darstellten und zugleich die Lage der Doppelbindungen des Kohlenwasserstoffs aufklärten. Nach der Zersetzung mit Wasser gelang es, reinen Succindialdehyd zu gewinnen. Man erkennt hier die Bedeutung der Harriesschen Reaktion für präparative Zwecke. Für eine große Zahl von ungesättigten Kohlenwasserstoffen der aliphatischen, hydroaromatischen, aromatischen und gemischtaromatischen Reihen leistete die Ozonmethode vortreffliche Dienste. Unter anderen wurden im wesentlichen folgende Kohlenwasserstoffe in ihrer Struktur mittels der Ozonmethode gekennzeichnet:

2,5-Dimethylhexadien-(1,5)	1-Phenylbuten-(2)
2,5-Dimethylheptadien-(2,6)	1-Phenyl-3-methylbuten-(2)
Cyclopenten (führte zur Synthese des Glutardialdehyds)	1-Phenylbuten-(1)
Cyclopentylpenten	Methylcyclohexene
1-Methylcyclopenten-(2,3)	1,1,3-Trimethylcyclohexen-(3)
Dicyclopentadien	m-Dihydroxytol
Monocyclopentadien	Dihydrotoluole
Fulvene	1,3-Cyclohexadien
Cyclohexen	1,3-Dimethylcyclohexadien-(1,3)
Cyclohepten	Myrcen
Cyclooctadien-(1,5)	Ocimen
Cyclooctadien-(1,3)	Limonen
Kautschuk und Guttapercha	Pinen
Benzol und Homologe	Camphen
Stilben	Farnesen.

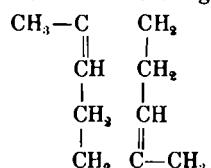
Aus dieser kurzen Übersicht erkennt man, nach welch verschiedenen Richtungen hin die Ozonisationsmethode von Wert ist. Hervorgehoben seien die Untersuchungen von Harries über die Einwirkung des Ozons auf Benzol, Naphthalin und deren Homologe. Auf Grund älterer Arbeiten von Houzeau und Renard nahm Harries diese interessanten Probleme auf und gewann vom Benzol ein normales Triozonid im Einklang mit der Kekuléischen Benzolformel, bei dessen Spaltung mit Wasser in der Hauptsache Glyoxal entstand. Leider verhinderte die enorme Explosivität von homologen Ozoniden, z. B. des Toluoltriozonids, deren nähere Untersuchung. Aus dem äußerst explosiven Mesitylentriozonid gelang es jedoch, wie vorausgesehen, Methylglyoxal darzustellen. In mehrkernigen aromatischen Verbindungen konnten nicht alle Doppelbindungen mit Ozon beladen werden; man erhielt so ein Diozonid aus Naphthalin, das nach der Spaltung Glyoxal und o-Phthalodialdehyd ergab:



Es ist weiter nicht zu verwundern, daß sich die Harriessche Reaktion namentlich auf dem so vielseitigen Gebiet der Terpenchemie allgemeiner eingebürgert hat. Außer den obengenannten Terpenkohlenwasserstoffen sind von anderen Forschern, ich erwähne hier nur die Arbeiten von Lebedew und besonders von v. Auwers, Semmler und Komppa sehr wichtige Untersuchungen zur Konstitutionsbestimmung in der Terpenreihe ausgeführt wurden.

Für die Chemie der Terpene zeigte Harries stets eine besondere Vorliebe; gehört doch auch der Kautschuk dazu, dessen Konstitutionsaufklärung für Harries vielleicht das wichtigste Problem seiner wissenschaftlichen Lebensarbeit war. Bei der Ozonisation des Kautschuks in Chloroformlösung entdeckte Harries im Jahre 1904 das Kautschukozonid $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$; dieses zerfiel bei der Spaltung mit Wasser unter Abgabe von gasförmigem Sauerstoff in Lävulinaldehyd und Lävulinsäure neben wenig Wasserstoffperoxyd

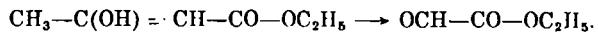
und Lävulinaldehydperoxyd. Dieser Befund veranlaßte Harries zur Aufstellung seiner berühmten Achtringformel:



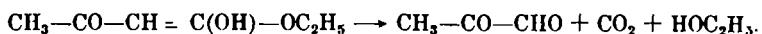
Der kritische Geist von C. Harries hat sich nicht mit dem Dogma einer solchen Formel begnügt, sondern unablässig weiter geforscht in dem Bestreben, die Molekulargröße zu ermitteln. Der Abbau des Kautschukmoleküls mittels Ozon ist dann nicht zuletzt die Ursache gewesen, auch die Synthese dieses interessanten Kohlenwasserstoffes anzuregen. Auf die von Harries und seinen Schülern auf dem Kautschukgebiet erzielten Erfolge wird an anderer Stelle ausführlicher eingegangen.

Nächst den Kohlenwasserstoffen verdient das weite Feld der ungesättigten Carbonylverbindungen, der Aldehyde, Ketone und Säuren unsere Beachtung. Merkwürdigerweise reagieren aber auch gesättigte Aldehyde mit Ozon, wie durch Harries und Langheld im Jahre 1904 bereits festgestellt und durch Harries und Koetschau später bestätigt wurde. Man erhielt sehr labile Peroxyde, die sich leicht in die entsprechenden Säuren umlagerten. Anscheinend war an die Carbonylgruppe ein Atom Sauerstoff in lockerer Bindung getreten. Ähnliche sauerstoffreiche Aldehydoxydationsprodukte, jedoch von viel größerer Beständigkeit, waren unter den Spaltungsprodukten ozonisierte Säuren, z. B. der Ölsäure, gefunden worden. Es scheinen also zwei isomere Formen von Aldehydperoxyden möglich zu sein, die sich jedenfalls durch die Art der Sauerstoffbindung unterscheiden. Bei der großen Rolle, die die wichtige Körperklasse der Peroxyde innerhalb des Rahmens der Ozonidspaltung spielt, sei diese Beobachtung von Harries hier ausdrücklich hervorgehoben. Von den ungesättigten Ketonen sind Allylaceton, Mesityloxid und Methylheptonen sowie Phoron in ihrer Wirkungsweise gegen Ozon von Harries und seinen Mitarbeitern Langheld und Türk zuerst eingehend studiert worden. Die Oxydation dieser Stoffe nach der Harriesschen Methode erwies sich deshalb von Wert, weil man damit zu sonst schwer zugänglichen Verbindungen gelangte, z. B. zu Lävulinaldehyd, Methylglyoxal und Mesoxalaldehyd.

Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten gibt F. Robert eine Übersicht über die neueren Versuche der Konstitutionsermittlung von Enolen mittels Ozon (Schreiber und Herold). In Anbetracht der so empfindlichen Enolgleichgewichte gegenüber chemischen und physikalischen Beanspruchungen erschien die Harriessche Reaktion erfolgversprechend, da sie unter für die Enole ganz besonders günstigen Bedingungen, wie tiefe Temperatur usw., angewendet werden konnte. Es kann an dieser Stelle nicht auf die vielen interessanten Einzelergebnisse der Enolozonisation eingegangen werden. Jedenfalls ergaben die Versuche einen vollen Erfolg der Methode, nach der man die vorhandenen Enolformen nachweisen kann. So wurde z. B. Acetessigester in Chloroform bei -20° ozonisiert, und lieferte nur sehr wenig Ozonid, er wird also von Ozon in Chloroform, in dem er zu etwa 8 % enolisiert ist, nicht weiter verändert. Das erhaltene Ozonid ergab Glyoxalsäureester entsprechend der folgenden Enolisation:



Eine Enolisation des Carbäthoxyls hätte Methylglyoxal, Kohlensäure und Alkohol ergeben müssen, die aber nicht nachzuweisen waren:



Demgegenüber ließ sich Oxalessigester restlos in Ozonid überführen. Da bei der Spaltung Oxalsäure, Glyoxalsäureester und Kohlensäure gefunden wurden, ist die Enolisation überwiegend nach Formel 1 und nur partiell nach Formel 2 anzunehmen:

1. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{OC}-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$.
2. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{OC}-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{OC}_2\text{H}_5$.

Endlich sei noch als Beispiel die Spaltung des Formylphenylessigesters genannt. Auch hier zeigten Schreiber und Herold, daß die Ozonmethode wertvoll ist, denn der Ester gab in allen seinen drei Formen Ameisensäure und Benzoylameisensäureester, dagegen kein Phenylglyoxal:



Daher war anzunehmen, daß das Enol des α -Esters und das γ -Enol stereoisomere Oxymethylverbindungen darstellen, während der

β -Ester aus einem Gemisch von α - und γ -Enol besteht. Selbst in sehr komplizierte Verhältnisse, wie sie beim Diacetbernsteinsäureester vorliegen, ist auf diese Weise hineingeleuchtet worden, wodurch die umfassenden Arbeiten von Knorr und anderen Enolforschern eine sehr wesentliche Bestätigung und Ergänzung erfahren haben.

Für die Ermittlung der Struktur ungesättigter Säuren hat die Ozonmethode gleichfalls die besten Dienste geleistet. Es war Harries vorbehalten, die Einwirkung von Ozon auf Ölsäure restlos aufzuhellen. Aus den grundlegenden Arbeiten von Harries und Thiem sowie Harries und Frank geht hervor, daß das normale Ölsäureozonid $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_5$ bei der Spaltung Nonylaldehyd oder Pelargonsäure sowie Azelaïnsäure oder Azelaïnsäure ergibt. Für Nonylaldehyd und Azelaïnsäure bietet sich damit eine bequeme Herstellungsmethode. Es sei noch darauf hingewiesen, daß es auch gelungen ist, aus Ölsäure Ozonidsalze zu gewinnen, die sich durch ihre große Empfindlichkeit gegen Wasser kennzeichnen. Besonderswert dürfte auch sein, daß durch die Ozonidspaltung die Errscheinung der Stereoisomerie in der Ölsäurereihe erwiesen wurde. Ferner sind folgende Säuren von Harries untersucht worden:

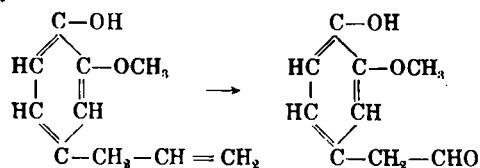
Allylessigsäure,
Elaidinsäure,
Eruca- und Brassidinsäure,
Fumar- und Maleinsäure,
Croton- und Isocrotonsäure,
Rizinus- und Leinölsäure,
Undecylensäure,
Stearolsäure und Phenylpropionsäure.

Die beiden letzten Säuren enthalten dreifache Bindungen, und es sei hier kurz erwähnt, daß auch Acetylenbindungen in den Kreis der Untersuchungen mit Erfolg gezogen wurden.

Auch von anderer Seite ist die Harriessche Reaktion für die Konstitutionsermittlung ungesättigter Säuren mit vollem Erfolg angewendet worden, so von Majima für die Elaeostearinsäure, von Erdmann und Mitarbeitern für die Linolensäure, von Haller und Brochet für die Rizinusölsäure, von Hans Meyer und Mitarbeitern für die Lignocerinsäure u. a. m.

In einer Reihe von Arbeiten war ferner das Ziel gesetzt, auch bestimmte biochemische Probleme, die sich auf die Strukturermittlung der Kohlenhydrate, Eiweißstoffe, Cholesterine und ähnlicher Verbindungen bezogen, mittels der Ozonmethode einer Lösung näherzubringen. Wenn auch die mühsamen Untersuchungen von Harries und von anderen Forschern über die Struktur jener komplizierten Stoffe nichts Endgültiges ergeben haben, so dürften doch manche Anregungen für weitere Forschungen daraus entspringen.

Von aromatischen Stoffen verdienen die Phenole mit ungesättigter Seitenkette besondere Hervorhebung. Nach verschiedenen fehlgeschlagenen Versuchen von anderer Seite, glückte es Harries und Haarmann im Jahre 1915 für die mit sehr schwachem Ozon bereiteten Ozonide des Isoeugenols und Eugenols eine neue elegante Spaltungsmethode anzuwenden. Die genannten Ozonide wurden nämlich mit Eisessig und Zinkstaub in ätherischer Lösung unter guter Kühlung reduziert, wobei es gelang, 71 % Vanillin oder 45 % Homovanillinaldehyd zu erhalten:

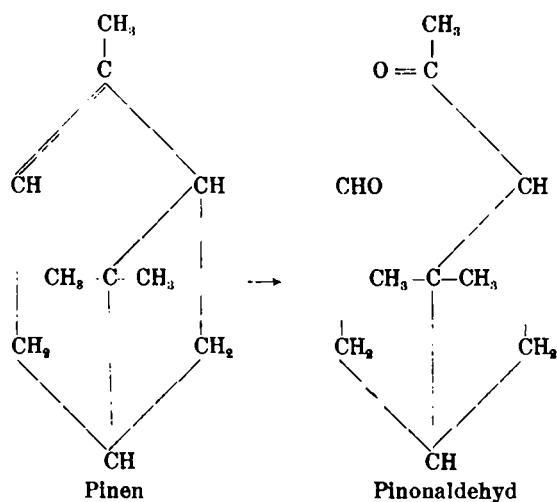


Diese schönen Arbeiten wurden dann von Harries und Adam durch die Synthese weiterer Phenolaldehyde, nämlich des Methylhomovanillins, Homopiperonals und des Homoanisaldehyds vervollständigt.

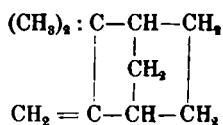
Wichtige Resultate auf dem Gebiete der Terpenchemie wurden bereits gestreift. Von den zahlreichen Ergebnissen führe ich noch folgende an. Mit Hilfe der Ozonmethode konnte festgestellt werden, daß der nach Willstätter und Veraguth aus Pseudopelletierin erhaltene Kohlenwasserstoff C_8H_{12} aus etwa 80 % Cyclooctadien-(1,5) und etwa 20 % Cyclooctadien-(1,3) zusammengesetzt ist, da er zu etwa 80 % ein Diozonid und zu etwa 20 % ein Monozonid ergab. Citral, Citronellal, Linalool sind von Harries mit Langheld, Himmelmann, Seitz, Wagner und Comberg ozonisiert worden; dabei erkannte man die beiden Formen des Citrals als stereoisomer und stellte das natürliche Citronellal als ein Gemisch mit Rhodinal fest. Vom Linalool wurde ein normales Diozonid bereitet. Infolge der Anwesenheit der labilen Hydroxylgruppe verließ die Spaltung kompliziert, es konnte aber dennoch im Linalool die Anwesenheit der beiden folgenden Alkohole bestimmt nachgewiesen werden:

1. $(\text{CH}_3)_2 : \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH}_2$
2. $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH}_2$

Ein Diozonid des d-Limonens wurde von Harries und H. Neresheimer gewonnen, dessen Spaltungsreaktion durch diese Arbeit sowie durch eine spätere Untersuchung von Harries und Adam aufgeklärt wurde. Von Harries und H. Neresheimer wurde auch zuerst das Ozonid des Pinens gewonnen. Die Spaltung mit Wasser ergab Pinonsäure. Erst die von Harries und v. Splawa-Neyman später vorgenommene vorteilhafte Eisessigspaltung brachte den erwarteten Pinonaldehyd. Hierbei blieb also das Skelett des Pinens erhalten, und die Ozonmethode erwies sich so wiederum brauchbar für die Konstitutionsaufklärung:



Aus Camphenozonid erhielten Harries und Palmén 50 % des Laktons Dimethylnorcampholid und nur 30 % Camphenilon. Aus dieser Ozonidspaltung, bei welcher ein Peroxyd als Zwischenglied (Formeln siehe oben) auftritt, folgt die Bestätigung der Camphenformel:



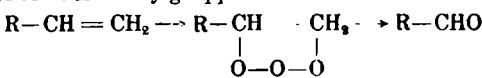
Wichtige Untersuchungen in der Campherreihe sind neuerdings von Rupe und Iselin — Ozonidspaltung von Methylencamphederivaten — ausgeführt worden. Häufig wurde die Harriesche Reaktion in der Terpenreihe von Semmler und seinen Mitarbeitern angewandt, denn wie Harries oft betont hat, ist gerade für die Terpenchemie das Ozon ein unschätzbares Reagens.

Natürlich dürfen die von Harries in jahrelangen Arbeiten gefundenen methodischen Einzelheiten nicht vernachlässigt werden. Die Wahl der Temperatur, der Art des Lösungsmittels, die Konzentration des Ozons, die Entscheidung der Frage, ob die Ozonide zweckmäßig isoliert werden oder nicht u. a. m., ist stets von Wichtigkeit und kann an den zahlreichen vorliegenden Erfahrungen nachgeprüft werden.

Beispiele für fast alle Kapitel der organischen Chemie liegen in Harries' Werk vor. Die Einwirkung des Ozons auf aromatische Doppelbindungen, auf gesättigte und ungesättigte Alkohole und ungesättigte Amine, auf heterocyclische Verbindungen oder ganz komplizierte Stoffe, wie es die Harze und Teeröle sind, kann hier nur flüchtig berührt werden. In fast allen Fällen wurden prinzipiell neue Erkenntnisse gewonnen. Es ist daher anzunehmen, daß sich die Ozonmethode in der organischen Chemie immer mehr einbürgern wird, zumal auch die Beschaffung einer Ozonanlage nicht allzu kostspielig geworden ist. Die Firma Siemens & Halske, mit welcher Harries bekanntlich in engster Beziehung gestanden hat, hat entsprechend den Bedürfnissen der modernen Laboratorien praktische Ozonanlagen in den Handel gebracht. Eine solche Anlage habe ich kürzlich beschrieben und möchte daher auf die betreffenden Abbildungen verweisen.

Vor allem wird die Herstellung schwer zugänglicher Präparate gefördert werden. Von neuen synthetischen Produkten wird man vorzüglich Aldehyde synthetisch gewinnen können, und zwar auch von komplizierten Verbindungen. Ähnlich wie es bei der Ozonisierung von heterocyclischen Verbindungen Harries und Lénart gelungen war, vom α -Stilbazol zu dem bisher nicht zugänglich ge-

wesenen α -Pyridinaldehyd zu gelangen, glückte es in neuester Zeit Seekles, aus Chinaalkaloïden mittels Ozon sehr interessante, bisher unbekannte Aldehyde, Cinchoninal und Chininal zu entdecken. Diese entstanden durch einfache Wasserbehandlung der Ozonide; an Stelle der Vinylgruppe bildete sich die Aldehydgruppe:



Harries hat in der Einleitung seiner letzten großen Annalenarbeit, mit der ihm eigenen Klarheit dargelegt, daß die Ozonreaktion sich mit anderen Methoden, vor allem den modernen katalytischen Hydrierungsverfahren, durchaus vergleichen läßt, ja daß sie in mancher Hinsicht noch mehr grundsätzliche Vorteile bietet.

An dieser Stelle können nicht alle Anregungen verzeichnet werden, die die Ozonmethode bereits der synthetisch-organischen Chemie gegeben hat. Das Vorstehende mag genügen, um die Bedeutung von Harries umfassender Leistung auf chemischem Gebiet klar erkennen zu lassen. Eine bestimmte Erwartung soll schließlich hier nicht unausgesprochen bleiben: Den Dank, den die organische Chemie dem Schöpfer der Ozonmethode schuldet, mögen die Forscher stets durch genaue Quellenangaben und Bezeichnung der Ozonisierung mit dem ihr zukommenden Namen ausdrücken: Der Harriesschen Reaktion. In diesem Sinne glaube ich im Namen aller Schüler von Carl Dietrich Harries sprechen zu dürfen.

C. D. Harries und das Problem „Kautschuk“

Von Dr. EWALD FONROBERT, Wiesbaden.

Es ist im allgemeinen eine undankbare und unbefriedigende Arbeit, mit wenig Worten die Lebensarbeit eines bedeutenden Forschers wiederzugeben. Auf der einen Seite zwingt die räumliche Beschränkung dazu, nur die Hauptpunkte der Arbeit, die meistens schon weitgehend bekannt sind, noch einmal in lediglich neuer Form vor unseren Augen vorüberziehen zu lassen, auf der anderen Seite möchte man gerade bei einer solchen Gelegenheit nur zu gern die vielen Betrachtungen, Rückblicke und Ausblicke, wie sie der Forscher bei der Bearbeitung seines Problems meistens nur seinen Mitarbeitern gegenüber zu äußern pflegt, und die infolgedessen der Nachwelt nicht in greifbarer Form erhalten bleiben, dieser zugänglich machen. Erst wenn die Gedanken sich in dieser Richtung hin immer weiter in die Vergangenheit verstricken, so daß der dahingegangene Forscher vor dem geistigen Auge des Referenten seiner Arbeiten wiedersteht und ihm das, was er schreiben soll, zu diktieren scheint, kann ein solcher Rückblick auf die Lebensarbeit eines Forschers vollen Wert erhalten und zugleich der Welt den wahren und großen Verlust, den die Wissenschaft durch seinen Tod erlitten hat, deutlich vor Augen führen. Es ist bedauerlich, daß nur wenigen Großen ein solcher umfassender Nachruf zuteil werden kann.

Harries war mit dem Kautschukproblem fast während seiner ganzen Forschertätigkeit beschäftigt. Seine ersten Beobachtungen am Kautschuk über die Unbeständigkeit desselben gegen salpetrige Säure und gegen Ozon fallen in die Zeit, als er noch Vorlesungsassistent von A. W. v. Hofmann war. Wenn wir bedenken, wie ungern zu jenen Zeiten ein Chemiker mit nichtkristallinischen Körpern zu tun hatte, wie wenig auf dem Gebiete der Kolloide vorgearbeitet war, und wie sehr gerade das Problem „Kautschuk“ als unnahbar und unantastbar galt, so müssen wir den Mut bewundern, mit dem Harries trotz dieser offensichtlichen Schwierigkeiten — vielleicht aber auch gerade deshalb — das Kautschukproblem zu ergründen suchte, und wir müssen ohne Einschränkung und bewundernd anerkennen, in welcher Weise Harries sein Ziel verfolgte und weitgehend erreichte.

Ist es in den meisten Fällen mit viel Mühe verbunden, die Gedankengänge eines bedeutenden Forschers bei seinen Arbeiten zu verfolgen und zufällig beschrittene Nebenwege von dem geraden, zum gesteckten Ziel führenden Wege zu scheiden, so liegen im Gegensatz dazu die Gedankengänge, die Harries bei seinem Kampf um das Problem „Kautschuk“ leiteten, ziemlich übersichtlich vor uns. In selten vorkommender Weise und dadurch doppelt genial wirkend decken sich gerade bei Harries trotz der Schwierigkeit der Materie wiederholt gestecktes und tatsächlich erreichtes Ziel. Wenn wir uns klarmachen, daß zu der Zeit, als Harries seine Kautschukuntersuchungen begann, über die Konstitution, den Abbau und Aufbau der Kautschukkörper fast nichts Positives bekannt war, so scheint es uns ganz folgerichtig, wenn Harries zunächst versuchte, im Abbau des Kautschuks die Bausteine seines Moleküls festzustellen, um diese dann rückläufig zum synthetischen Aufbau des Kautschuks zu verwenden. Außerdem aber auch zur Bestimmung und Festlegung der Konstitution