

Flasche machte sich sofort starker Blausäuregeruch bemerkbar. Der Niederschlag wurde umkrystallisirt und erwies sich durch sein Verhalten im Schmelzpunktsröhrchen als *o*-Nitroso-benzoësäure.

Die abgossene Lösung, die eine dunkelgelbe Färbung hatte, wurde eingedampft. Es hinterblieb ein bräunliches Oel, das stark Blausäure abgab und bald so verharzte, dass von einer weiteren Verarbeitung Abstand genommen wurde.

### 527. C. Harries und Valentin Weiss: Ueber das Ozobenzol.

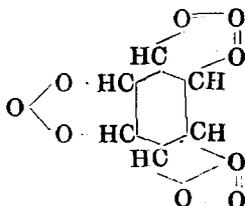
(Aus dem I. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.)

[Vorgetragen von Hrn. C. Harries in der Sitzung am 27. Juni 1904.]

Renard<sup>1)</sup> hat durch Einwirkung von Ozon auf Benzol eine gelatinöse, sehr explosive Masse erhalten, die er »Ozobenzol« nannte. Er schrieb ihr die Zusammensetzung  $C_6H_6O_6$  zu, da er bei ihrer Zersetzung mit Wasser eine Quantität Kohlensäure erhielt, welche für diese Formel zu sprechen schien.

In der Abhandlung über die Wirkungsweise des Ozons bei der Oxydation hat der Eine<sup>2)</sup> von uns darauf hingewiesen, dass die von Renard für das Ozobenzol aufgestellte Formel nicht richtig sein könne, wenn anders die Beobachtung allgemeinere Gültigkeit besäße, dass bei der Einwirkung von Ozon auf ungesättigte Körper für jede Doppelbindung ein Molekül Ozon addirt werde. Da das Benzol drei Doppelbindungen aufweist, sollte das Ozobenzol die Formel  $C_6H_6O_9$  besitzen.

Bei der Wiederaufnahme der Versuche von Renard und bei der mit grossen Schwierigkeiten genau durchgeführten Elementaranalyse hat sich nun nachweisen lassen, dass die damals ausgesprochene Vermuthung richtig ist, denn das Ozobenzol besitzt in der That die Zusammensetzung  $C_6H_6O_9$ , und die Constitution dürfte folgende sein:

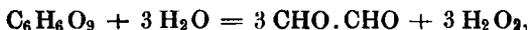


Hiermit steht im Einklang, dass das Ozobenzol beim Kochen mit Wasser in Glyoxal gespalten wird, welcher Umstand von Renard

<sup>1)</sup> Compt. rend. 120, 1177 [1895].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 840 [1904].

übersehen wurde; Wasserstoffsperoxyd konnte indessen nicht nachgewiesen werden. Wahrscheinlich wird dasselbe in statu nascendi sofort für die Oxydation eines Moleküls Glyoxal zu Kohlensäure verbraucht; die Menge des noch vorhandenen Glyoxals, welches wir als Osazon isolirten, würde damit ungefähr übereinstimmen. Das Ozobenzol sollte eigentlich gemäss früheren Erfahrungen folgendermassen mit Wasser reagieren:



vielleicht geht die Reaction aber so von statten:



wir konnten indessen (im Gegensatz zu Renard) nur eine sehr schwache Kohlensäure-Entwicklung bei der Zersetzung des reinen Ozobenzols mit Wasser beobachten. Diese Differenz in den Beobachtungen beruht möglicherweise auf verschiedener Reinheit des angewandten Materials.

#### Darstellung und Analyse des Ozobenzols.

Renard schreibt vor, man solle sich zur Darstellung des Ozobenzols eines Benzols, das aus Calciumbenzoat dargestellt ist, bedienen, da das sogenannte krystallisirte Benzol des Handels dieses Product nicht ergäbe. Wir wandten deshalb thiophenfreies käufliches Benzol an, welches über Natrium destillirt war.

Leitet man in solches Benzol 1—2 Stunden lang bei einer Temperatur von 5—10° einen 5-procentigen Ozonstrom, so scheidet sich eine gelatinöse Masse aus, welche stark opalisirt. Renard brauchte für einige Cubikcentimeter Benzol 10—12 Stunden, wahrscheinlich arbeitete er mit einem sehr geringprocentigen Ozon. Das Ozobenzol zeigt zunächst die von Renard angegebenen Merkmale. Lässt man das unangegriffene Benzol verdunsten, so bildet es eine weisse, amorphe Masse von furchtbar explosiven Eigenschaften. Selbst beim Uebergiessen mit warmem Wasser detonirte diese Substanz heftig.

Uebergiesst man aber das gelatinöse Product mit eiskaltem Wasser, so entsteht eine krystallinische Modification, die wohl möglich noch heftiger als die amorphe bei der geringsten Berührung, ähnlich wie Jodstickstoff, explodirt.

Im Vacuum und im Luftstrom verflüchtigt sich Ozobenzol allmählich, in den gewöhnlichen Solventien ist es nicht oder schwer löslich.

Wie schon gesagt, bot die Elementaranalyse der Substanz grosse Schwierigkeiten. Wir haben dieselbe auf verschiedenem Wege ausgeführt und sind stets zu übereinstimmenden Resultaten gelangt. Schliesslich schritten wir auch zur gewöhnlichen Verbrennungsmethode

im Schiffchen, nachdem beobachtet worden war, dass die amorphe Substanz bei sehr langsamem Erhitzen sich allmählich zersetzt und dann die Explosionsfähigkeit verliert. Hierbei war die Substanz 15 Stunden lang bei 22° im trocknen Luftstrom von überschüssigem Benzol befreit worden.

0.0996 g Subst.: 0.1160 g CO<sub>2</sub>, 0.0339 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 41.38, H 3.45.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>9</sub>. Ber. • 32.43, » 2.72.

Gef. « 31.76, » 3.80.

Wegen der Explosionsgefahr durften nur ganz geringe Mengen (0.1 g) zur Analyse angewandt werden, daraus erklärt sich dann in Rücksicht auf das hohe Molekül (222) das Mehr an Wasser, welches gefunden wurde.

#### Spaltung des Ozobenzols mit Wasser.

Renard berichtet, dass das Ozobenzol sich mit Wasser in Kohlensäure und ein Gemenge fetter Säuren spalte. Wie schon angegeben, beobachteten wir regelmässig, dass diese Verbindung durch eiskaltes Wasser von dem amorphen in einen krystallinischen Zustand übergeführt wird. Erwärmt man dann vorsichtig bis zum Sieden, so wird das krystallinische Product vollständig farblos gelöst. Hierbei konnte eine Kohlensäureentwicklung nur dann bemerkt werden, wenn das Ozobenzol nicht ganz rein war. Die Lösung reducirt Fehling'sche Flüssigkeit in der Wärme, besitzt saure Reaction und liefert nicht die Wasserstoffsperoxydreaction. Versetzt man sie mit einer essigsauren Lösung von Phenylhydrazin, so fällt ein gelbes Hydrazon aus, welches sich, aus Benzol umkrystallisirt, nach Schmelzpunkt und Zusammensetzung als Glyoxalosazon identificiren liess.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 23.53. Gef. N 23.73.

Die Menge des Osazons beträgt mindestens so viel, wie wenn ein Molekül Ozobenzol bei der Spaltung zwei Moleküle Glyoxal ergeben hätte.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Reaction des Ozons mit dem Benzol eine wesentliche Stütze für die Kekulé'sche Formel bildet. Das Ozobenzol ist jetzt als Benzoltriozonid zu bezeichnen.