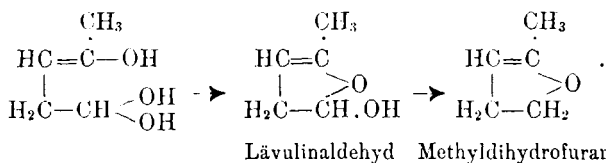


Sollte das niedrig siedende Produkt mit dem Lippschen Anhydrid wirklich identisch sein, so könnte der Lävulinaldehyd den Furanring vorgebildet enthalten:



Damit stimmen allerdings die optischen Messungen, bezw. die Mol-dispersion nicht überein, wie wir in der Übersicht schon gezeigt haben. Ein derartiges ringförmiges Produkt würde außerdem ebenso wenig wie ein solches der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}$ den aldehydischen Geruch und die Fähigkeit der Substanz, Fehlingsche Lösung schon in der Kälte zu reduzieren, erklären; außerdem erscheint es rätselhaft, warum es sich dann nicht in Methylfuran zurückverwandeln läßt.

Wir glauben vielmehr, daß das in mancher Beziehung abweichende Verhalten nur in sterischen Verhältnissen begründet ist.

63. C. Harries: Über die Einwirkung des Ozons auf Ölsäure.

[Der experimentelle Teil ist mitbearbeitet von Walther Franck.]

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel]

(Eingegangen am 20. Januar 1909.)

Nach Molinari¹⁾ entsteht mit niedrigprozentigem Ozon ein anderes Ölsäureozonid als mit hochprozentigem; denn anders wären die verschiedenen Resultate bei der Spaltung nicht zu erklären.

Dies ist aber nicht der Fall. Die durch Ozonisieren mit verschieden starkem Ozon in verschiedenen Lösungsmitteln oder durch Waschen des Perozonids mit Natriumbicarbonat und Wasser erhaltlichen normalen Ölsäure-ozonide der Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_5$ sind identisch.

¹⁾ Diese Berichte 41, 2782 [1908].

Beweis, dass die normalen Ölsäure-ozonide verschiedener Bereitungsweise identisch sind.

I. Bereitung des normalen Ölsäure-ozonids mit Sauerstoff und 0.4-prozentigem Ozon.

Da Molinari für seine Versuche einen ozonisierten Luftstrom, der weniger als einprozentiges Ozon enthält, verwendet, so wurde zunächst das Ölsäureozonid bei unseren Versuchen mit einem solchen, der nach genauer analytischer Kontrolle sowohl am Anfang, zur Mitte und am Ende des Prozesses 0.4 % Ozon enthielt, dargestellt. Hierzu wurden 28 g reinste Ölsäure mit dem 1.5-fachen Volumen Eisessig verdünnt und in vier Portionen zu je 7 g gleichzeitig 34 Stunden lang mit dem 0.4-prozentigen Ozon behandelt. Im ganzen brauchten also 28 g ca. 120 Stunden bis zur Sättigung. Der Sättigungspunkt wurde als erreicht angenommen, wenn eine Probe der Lösung, mit Brom-Eisessig oder alkoholischem Jod-Quecksilberchlorid versetzt, keine Entfärbung verursachte.

Der Eisessig wurde bei 12 mm Druck und 40° Badtemperatur abdestilliert und der zurückbleibende farblose Sirup mehrere Tage im Vakuum bis zur vollständigen Entfernung des Eisessigs über Natronkalk und Kaliumhydroxyd getrocknet. Die Ausbeute betrug 33 g, während die Theorie für die Bildung von $C_{18}H_{34}O_5$ 32.7 g verlangt. Dieses Ozonid wurde analysiert; der früher gegebenen Beschreibung der Eigenschaften¹⁾ ist zunächst nichts hinzuzufügen.

0.1994 g Subst.: 0.4677 g CO_2 , 0.1816 g H_2O .

$C_{18}H_{34}O_5$. Ber. C 65.45, H 10.30.

Gef. » 63.97, » 10.19.

Molinari fand » 63.60, » 10.35.

Molekularrefraktion: d_{17} 1.0402, $d_{20.5}$ 1.0281.

$n_D^{20.5} = 1.46220$; $n_D^{17} = 1.46075$; $n_D^{17} = 1.47341$.

Mol.-Ref. ber. für 3 Äther-Sauerstoff für das angelagerte Ozon 89.609, gef. 88.27.

Moldispersion: $\alpha - \gamma$ ber. 2.057, gef. 2.045.

Probe auf Wasserstoffsuperoxyd.

Molinari²⁾ bestreitet, daß bei der Zersetzung des normalen Ölsäureozonids mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd auftritt. Wir teilen darüber Folgendes mit:

Eine Probe des Ozonids wurde mit Wasser aufgekocht, dann wurde, um Nebenreaktionen zu vermeiden, der ungelöste Teil mit

¹⁾ Harries u. Thieme, diese Berichte **39**, 2844 [1906].

²⁾ Diese Berichte **41**, 2791 [1908].

reinem Äther ausgeschüttelt und die wäßrige Lösung in drei Teile geteilt. Der eine wurde mit Äther, Kaliumbichromat und Schwefelsäure, der zweite mit Titansäure und Schwefelsäure, der dritte endlich mit dem von Molinari empfohlenen Reagens von Arnold und Mentzel¹⁾, alkoholischem Benzidin und 10-prozentigem wäßrigem Kupfersulfat, versetzt²⁾. Alle drei Reaktionen fielen wunderbar deutlich positiv aus, so daß kein Zweifel darüber bestehen kann, daß bei der Zersetzung des normalen Ölsäureozonids mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Ob dasselbe ein primäres oder sekundäres Produkt ist, soll nachher erörtert werden. Zusatz eines Tropfen Alkali zu der aufzukochenden Reaktionsflüssigkeit macht die Reaktion sofort verschwinden.

Zu erwähnen ist, daß einmal, als die Ölsäure in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung mit ca. 10-prozentigem Ozon gerade gesättigt worden war, die Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion, allerdings nur mit Chromsäure, ausblieb. Bei wiederholten Versuchen konnte dies Resultat aber nicht wiedererhalten werden. Ich hätte deshalb ohne weiteres auf die Mitteilung dieser Beobachtung verzichten können. Es läßt sich aber eine Erklärung für ein Ausbleiben der Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion geben, und darum habe ich sie angeführt. Wie nachher gezeigt werden wird, zersetzt sich das Ozonid beim Kochen mit Wasser in Aldehyde und Peroxyde. Letztere sind sehr veränderlich und werden leicht zu Säuren umgelagert, andererseits zerfallen sie beim Kochen mit Wasser in Aldehyde und Wasserstoffsuperoxyd. Werden nun durch ein katalytisches Agens die Peroxyde sofort in Säuren umgelagert, so kann sich natürlich kein Wasserstoffsuperoxyd bilden. Nach unseren Beobachtungen entstehen aber solche katalytisch wirkenden Stoffe³⁾ nur bei der Ozonisation der Ölsäure in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, aber nicht in Eisessig; bei ca. 30 verschiedenartig geleiteten Versuchen wurde im letzteren Falle immer Wasserstoffsuperoxyd gefunden. Da Molinari Eisessig und niemals Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel für die Ölsäure angewendet hat, so kann er sich auf das oben mitgeteilte Resultat des einen Versuches nicht stützen.

II. Bereitung des normalen Ölsäure-ozonids mit hochprozentigem Ozon.

Wenn man Ölsäure mit hochprozentigem Ozon in Lösung nur so lange behandelt, bis eine Probe der Flüssigkeit Eisessig-Brom oder Jodlösung gerade nicht mehr entfärbt, so entsteht nicht gleich das früher beschriebene Ölsäureperozonid, sondern das normale Ozonid.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1324, 2902 [1902].

²⁾ Zu bemerken ist, daß die Benzidin-Reaktion in saurer Lösung recht unsicher ist und leicht ausbleibt; daher ist die Azelainsäure zu entfernen.

³⁾ Tetrachlorkohlenstoff wird ein wenig von Ozon unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Phosgen angegriffen.

5 g Ölsäure, gelöst im 1.5-fachen Volumen Eisessig, wurden nach dreistündigem Einleiten von einem Ozonstrom, der über 12 % Ozon enthielt, bereits in knapp 3 Stunden gesättigt. Die Isolierung wurde wie vorher durchgeführt. Die Ausbeute an dem ganz wasserklaren, farblosen Öl betrug 5.7 g. Theorie 5.8 g.

0.1770 g Sbst.: 0.4199 g CO₂, 0.1603 g H₂O.

C₁₈H₃₄O₅. Ber. C 65.45, H 10.30.

Gef. » 64.70, » 10.13.

Der Kohlenstoffgehalt stimmt hier also um ca. 1 % besser, als beim Ozonid, welches mit schwachprozentigem Ozon bereitet war.

Molrefraktion: $d_{21} = 1.0230$.

$n_d^{21} = 1.46270$. Mol.-Ref. Ber. 89.609. Gef. 88.81.

Eine andere Probe ebenso bereitet, lieferte folgende Werte:

$d_4^{20} = 1.0216$.

$n_d^{20} = 1.46021$; $n_\alpha = 1.45775$; $n_\gamma = 1.47045$.

Mol.-Ref. Gef. 88.50. Ber. 89.609.

Moldispersion $\alpha - \gamma$ ber. 2.06, gef. 2.10.

Nach diesen und den vorhergehenden Bestimmungen scheint im normalen Ölsäureozonid das Ozon als —O—O—O—, d. h. als drei ätherartig verkettete Sauerstoffatome angelagert zu sein.

Die Proben des Ölsäureozonids, nach dieser Methode dargestellt, gaben genau wie vorher die Wasserstoffsperoxyd-Reaktionen.

III. Bereitung des normalen Ölsäureozonids aus dem Ölsäure-perozonid.

Nach Harries und Thieme¹⁾ kann man dem Ölsäure-perozonid, C₁₈H₃₄O₆, welches beim längeren Einleiten eines kräftigen, 10-prozentigen Ozonstroms in eine Lösung von Ölsäure in Tetrachlorkohlenstoff (pro Gramm ca. 1 Stunde) entsteht, durch Waschen mit Natriumbicarbonat und Wasser ein Sauerstoffatom entziehen und das normale Ölsäure-ozonid, C₁₈H₃₄O₅, erhalten. Ein solches Präparat, neu bereitet, ergab folgende Analysenwerte:

0.3949 g Sbst.: 0.9315 g CO₂, 0.3576 g H₂O.

C₁₈H₃₄O₅. Ber. C 65.45, H 10.30.

Gef. » 64.33, » 10.13.

Mol.-Ref.: $d_{21.5} = 1.0253$.

$n_d^{21.5} = 1.46370$.

Mol.-Ref. ber. 89.609, gef. 88.84.

Das Ozonid lieferte deutliche Reaktionen auf Wasserstoffsperoxyd.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2844 [1906].

Zusammenstellung der Resultate.

- I. $d_{20.5}^{20.5} = 1.0281$; $n_d^{20.5} = 1.46220$.
- II. $\begin{cases} d_{21}^{21} = 1.0230; n_d^{21} = 1.46270. \\ d_4^{20} = 1.0216; n_d^{20} = 1.46021. \end{cases}$
- III. $d_{21.5}^{21.5} = 1.0253$ ¹⁾; $n_d^{21.5} = 1.46370$.
- Molinari fand $d_{22} = 1.0205$.

Nach diesen Resultaten kann es kaum mehr zweifelhaft sein, daß die normalen Ozonide verschiedener Herkunft identisch sind. Ich habe übrigens nie anderes geglaubt, als daß niedrig- und hochprozentiges Ozon dieselben Ozonide liefern würden. Denn im Anfang meiner Untersuchungen habe ich auch schwachprozentiges Ozon benutzt und später bei Verbesserung meiner Apparate keine Abweichungen beobachten können. Hauptsächlich der Umstand, daß hochprozentiges Ozon ein so sehr viel schnelleres Arbeiten gestattet, führte zu den Bestrebungen, die Ausbeute an Ozon zu erhöhen.

Spaltung des normalen, mit 0.4-proz. Ozon bereiteten Ölsäure-ozonids mit Wasser.

Nachdem es nunmehr feststeht, daß hoch- und niedrigprozentiges Ozon Ölsäure in dasselbe normale Ozonid umwandelt, war es eigentlich selbstverständlich, daß das mit niedrigprozentigem Ozon bereitete Ölsäureozonid dieselben Spaltungsprodukte mit Wasser ergibt, wie das auf andere Weise dargestellte normale Ozonid. Diese Spaltung ist zuerst von Harries und Thieme²⁾, später von Harries und H. O. Türk³⁾ so eingehend verfolgt worden, daß an der Richtigkeit der Angaben kaum gezweifelt werden darf.

Da aber Molinari in seiner Abhandlung wieder bei seiner alten Auffassung verbleibt und von neuem behauptet, daß die Einwirkung von Wasser oder Alkalien auf das Ozonid ähnliche Zersetzungsprodukte ergeben müsse, und daß unter denselben Säuren C_{18} in erheblicher Menge vorhanden seien, so sehe ich mich genötigt, noch einmal auf die Spaltung des normalen Ölsäureozonids mit Wasser zurückzukommen und einige Versuche mitzuteilen, die meine frühere Auffassung vollauf bestätigen und ergänzen.

¹⁾ Der diese Berichte **39**, 2844 [1906] angegebene Wert 1.373 bei 16° beruht entweder auf einem Irrtum oder Druckfehler. Da mein damaliger Mitarbeiter die Universität lange verlassen hat, konnte die Entstehung dieser Zahl nicht aufgeklärt werden.

²⁾ Ann. d. Chem. **343**, 354 [1905]. ³⁾ Diese Berichte **39**, 3732 [1906].

Um Einwände möglichst zu vermeiden, haben wir diesmal nur normales Ölsäureozonid verwendet, welches mit 0.4-proz. Ozon bereitet war. Die Spaltung mit Wasser wurde unter besonderer Berücksichtigung folgender Fragen untersucht:

I. Verläuft die Spaltung mono- (Harries) oder polymolekular (Molinari)?

II. Welches sind die primären Spaltungsprodukte, Aldehyde oder Säuren?

I. Die Spaltung mit Wasser verläuft monomolekular.

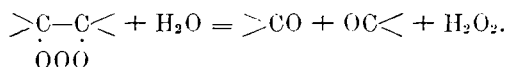
Es entstehen mit Wasser nur Zersetzungsprodukte mit 9 und nicht mit 18 Kohlenstoffatomen.

Zu diesem Nachweis wurde das Ozonid mit Wasser am Rückflußkühler $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, nachher die Reaktionsflüssigkeit mit Äther wiederholt ausgeschüttelt, der nach Verdampfen des Äthers hinterbleibende ölige Rückstand sorgfältig mit Magnesiumsulfat getrocknet und sodann mit ca. 4 Volumen 4-proz. äthylalkoholischer Salzsäure nach E. Fischers Verfahren verestert resp. acetalisiert. Nach dreitägigem Stehen wurde das Reaktionsprodukt mit Silberoxyd von der Salzsäure befreit, der Äthylalkohol im Vakuum möglichst vollständig abdestilliert, der Rückstand nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat fraktioniert. Das Öl sott von 80—165° unter 12 mm Druck und hinterließ kaum einen wägbaren Rückstand. Der Siedepunkt des Azelainsäurediäthylesters liegt bei ca. 160—165° unter 10—12 mm Druck. Wären Säuren mit einem Kohlenstoffgehalt von C_{18} zugegen, so müßte deren Siedepunkt über 200° liegen.

Die Säuren C_{18} entstehen nicht bei der Spaltung mit Wasser, sondern nur nach dem Verfahren von Molinari beim Kochen mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge und Behandlung mit Wasserdampf. Auch ist es unstatthaft, die Resultate der Einwirkung von heißer, gesättigter Kaliumbisulfatlauge auf das Ölsäureozonid zur Aufklärung der primären Spaltung heranzuziehen, wie es Molinari versucht hat.

II. Die primären Spaltprodukte sind Aldehyde und Peroxyde derselben.

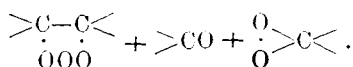
Im Anfang ist die Zersetzung der Ozonide allgemein nach folgendem Schema formuliert werden;



Die gleichzeitige Bildung der Säuren wurde aus einem sekundären Prozeß erklärt, indem man annahm, daß das Wasserstoffsperoxyd in statu nascendi die Aldehyde beim Kochen in der wäßrigen Lösung zu Säuren oxydierte. Nach dieser Erklärung hätte aber bei

der quantitativen Bestimmung mehr Wasserstoffsuperoxyd gefunden werden müssen, als in der Tat ermittelt wurde. Wo sich die Titrationen ausführen ließen, betrug die gefundene Menge davon nur einige Zehntel Prozent. Ich habe auch mitgeteilt, daß in einer Reihe von Fällen gar kein Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen werden konnte.

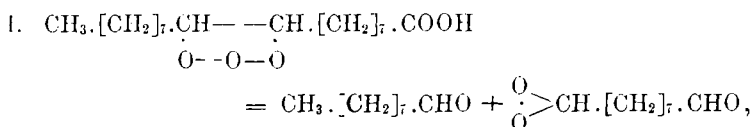
Ferner habe ich auch schon vor mehreren Jahren auseinander-gesetzt¹⁾, daß noch eine andere Interpretation in Frage kommen kann, die ich die Peroxyd-Spaltung nannte. Häufig sind nämlich bei Zersetzungen der Ozonide Peroxyde aufgefunden worden. Deren Bildung kann auf einen einfachen Zerfall des Ozonids zurückgeführt werden, wobei das Wasser nur katalytisch wirkt und an der Reaktion selbst nicht teilnimmt. Die allgemeine Formulierung würde folgendermaßen lauten:



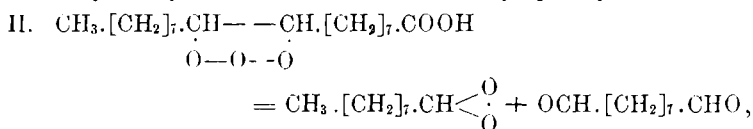
Befindet sich das Peroxyd an einem primären Kohlenstoffatom, so tritt leicht Umlagerung zur isomeren Säure ein:



Bei dem Ölsäureozonid würden dann folgende Körper entstehen:



d. i. Nonylaldehyd und Azelainsäurehalbaldehyd-peroxyd oder



d. i. Nonylaldehyd-peroxyd und Azelainsäurehalbaldehyd.

Durch die Isomerisierung der Peroxyde bilden sich dann die Säuren: Pelargonsäure und Azelainsäure. Ich habe in Gemeinschaft mit Langheld²⁾ gezeigt, daß Önanthylperoxyd durch einfaches Erwärmen Önanthylsäure liefert. Das sehr häufige Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd würde aus einer sekundären Reaktion herzuleiten sein. Die Peroxyde der Aldehyde zersetzen sich nämlich mit Wasser z. T. rückwärts in Aldehyd und Wasser-

¹⁾ Diese Berichte **38**, 1195 [1905]; Ann. d. Chem. **343**, 321 [1905].

²⁾ Ann. d. Chem. **343**, 352 [1905].

stoffsuperoxyd, z. T. gehen sie durch Isomerisierung in Säuren über. Da diese Peroxyde aber hauptsächlich bei dem mit Eisessig bereiteten Ozonid entstehen, bei dem mit Tetrachlorkohlenstoff dargestellten aber bisweilen zurücktreten, so ist noch nicht genau bewiesen, daß die letztere Interpretation des Spaltungsprozesses die allein richtige ist. Ob nicht vielmehr die frühere unter Umständen auch Geltung haben kann, soll hier nicht endgültig entschieden werden.

Für die Aufklärung des Spaltungsprozesses des Ölsäureozonids mit Wasser kam es daher darauf an, ob es gelingen würde, unter den Spaltungsprodukten die von der theoretischen Überlegung vorhergesehenen Peroxyde der Aldehyde aufzufinden. Dies ist nun in der Tat verwirklicht worden, beide Peroxyde, sowohl Nonylaldehydperoxyd wie Azelainsäurehalbalddehydperoxyd sind jetzt isoliert.

Schon Türk¹⁾ hatte aus den niedrigsiedenden Zersetzungsprodukten der Ölsäureozonide mit Wasser einen festen Körper vom Schmp. 78° abscheiden können, der als Nonylaldehydperoxyd angesprochen wurde. Wir haben diesen Körper jetzt genauer untersucht und die früher geäußerte Vermutung bestätigen können. Er ist ein wahres Peroxyd, da er Jod aus Jodkalium in Freiheit setzt. Beim Kochen mit Wasser zersetzt er sich unter teilweiser Bildung von Aldehyd und Wasserstoffsuperoxyd. Ebenso verhält sich das neu entdeckte Peroxyd des Azelainsäurehalbalddehyds. Es ist nun auch damit bewiesen, daß beim Kochen des Ölsäure-ozonids selbst mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd auftreten muß. In unzersetztem Zustande geben die Peroxyde keine Reaktion mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Ein fernerer Argument für die letztere Interpretation, d. h. daß sich die Ozonide nach der Peroxyd-Spaltung umsetzen, liegt darin, daß man die Spaltung auch bei Ausschluß von Wasser vornehmen kann. Sie findet nämlich sowohl in absolut-alkoholischer wie eisessigsaurer Lösung beim Erhitzen statt. Bei Gegenwart von Alkoholen bilden sich natürlich Ester bzw. Acetate, mit Eisessig allein aber ähnliche Verbindungen wie mit Wasser.

Daß Molinari die schön krystallisierten Peroxyde niemals beobachtet hat, ist nicht verwunderlich, da er mit Alkali kocht und die Peroxyde dadurch zu Säuren umgelagert werden.

Will man die bei der Zersetzung des Ölsäureozonids primär entstehenden Körper isolieren, so muß jedes Reaktionsmittel vermieden werden, welches eine sekundäre Einwirkung verursachen könnte. Wir haben unsere schon früher erprobte Methode als die hierfür allein zweckmäßige befunden. Sie bestand darin, daß die Reaktionsmasse

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3733 [1906].

mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung, zur Trennung von aldehydischen und schwach sauren von stärker sauren Bestandteilen, mit festem Natriumbicarbonat und Wasser durchgeschüttelt wurde.

Azelainsäure und das Peroxyd des Halbaldehyds der Azelainsäure treiben Kohlendioxyd aus und werden als Natriumsalze durch das Wasser gelöst, während im Äther Nonylaldehyd, Nonylaldehydperoxyd, Pelargonsäure und freier Halbaldehyd der Azelainsäure unverändert zurückbleiben. Erstere trennt man am besten durch Waschen mit Aceton, letztere durch Fraktionierung im Vakuum. Ein geringer Teil Azelainsäure verbleibt in der wäßrigen Lösung, welche ausgeäthert wurde.

9.2 g des Ozonids, mit 0.4-prozentigem Ozon bereitet, wurden mit 37 g Wasser auf dem Wasserbade ca. $\frac{1}{2}$ Stunde erwärmt. Beim Aufnehmen in Äther blieben 0.6 g einer Substanz zurück, die sich in Äther schwer löste, diese wurde getrennt und erwies sich als ein Teil des Peroxyds des Halbaldehyds der Azelainsäure, welches nachher näher beschrieben wird. Die ätherische Lösung wurde darauf mit Natriumbicarbonat und Wasser behandelt, dann abgehoben und filtriert. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieben 4.13 g schwach saure oder indifferente Produkte, die sich beim Destillieren unter ca. 12 mm Druck in drei Fraktionen scheiden ließen. I. -80° Vorlauf 0.4 g (Nonylaldehyd enthaltend). — II. $80-105^{\circ}$ Vorlauf 0.75 g Nonylaldehyd und Nonylperoxyd. — III. $120-160^{\circ}$ Vorlauf 0.95 g Pelargonsäure. — IV. Rückstand (fest krystallisiert) 1.45 g Halbaldehyd.

Nonylaldehyd-peroxyd.

Fraktion II erstarrte zum Teil krystallinisch; der feste Anteil ließ sich abpressen und konnte aus Petroläther umkrystallisiert werden. Der Schmelzpunkt der glänzenden Blättchen liegt dann bei 73° . Türk hat früher 78° angegeben. Der Körper zeigt die Eigenschaften eines Peroxyds, indem er aus Jodkalium beim schwachen Erwärmen Jod frei macht; von kaltem Wasser wird er schwer, von organischen Lösungsmitteln und Alkalien leicht aufgenommen. Er verpufft, schnell erhitzt, nicht; manchmal treten aber bei der Destillation des Rohprodukts im Vakuum heftige Explosionen ein. Der Siedepunkt im Vakuum liegt etwas höher als der des Nonylaldehyds, niedriger als der der isomeren Pelargonsäure. Danach scheint die monomere Form vorzuliegen. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich das Peroxyd unter Abscheidung von Nonylaldehyd und Bildung von Wasserstoffsuperoxyd. Bei der Titration ergab sich die Menge der letzteren zu etwa 50% der berechneten. Die Analyse bestätigte die vermutete Zusammensetzung.

0.1003 g Sbst.: 0.2499 g CO_2 , 0.1063 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2$. Ber. C 68.29, H 11.47.

Gef. » 67.95, » 11.85.

Zu denselben analytischen Befunden war schon früher Türk gelangt, doch waren sie seinerzeit nicht publiziert worden. Die Ausbeute an dem

Peroxyd betrug 0.2—3 g. Der Nonylaldehyd aus Fraktion II wurde wie früher durch die schöne Bisulfitverbindung und das Semicarbazon identifiziert.

Fraktion III ist reine Pelargonsäure, denn sie erstarrt direkt beim Übergehen im Vakuum zu einer weißen Masse, die bei ca. + 12° schmilzt.

Fraktion IV bildet den Rückstand. Geht man beim Destillieren im Vakuum nicht über 150—160° hinaus, so färbt sich der Rückstand nur wenig und erstarrt krystallinisch beim Abkühlen; er besteht aus fast reinem Halbaldehyd der Azelainsäure, welcher das bekannte, bei 164° schmelzende, gut krystallisierende Semicarbazon¹⁾ liefert.

Untersuchung der durch Natriumbicarbonat gelösten Anteile. Peroxyd des Halbaldehyds der Azelainsäure.

Die von dem Äther getrennte, wäßrige Lösung wird angesäuert und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, hierbei resultieren nach dem Abdampfen des letzteren 3.6 g einer festen, weißen Masse, die ungenau bei ca. 82—88° schmilzt. Dieselbe enthält einen peroxydartigen Bestandteil, der Jod aus Jodkalium freimacht. Durch kaltes Aceton kann sie in zwei Körper zerlegt werden, einen leicht und einen schwer löslichen. Der schwer lösliche bildet, aus heißem Aceton umkrystallisiert, Nadelchen, welche, im Vakuum getrocknet, bei ca. 98° schmelzen. Beim Mischen mit Azelainsäure tritt eine Depression bis ca. 88° ein. Ganz rein haben wir das Peroxyd noch nicht erhalten; wahrscheinlich liegt der Schmelzpunkt des reinen Körpers etwas höher. Nach der Analyse liegt ein Isomeres der Azelainsäure vor.

0.1016 g Sbst.: 0.2122 g CO₂, 0.0799 g H₂O.

C₉H₁₆O₄. Ber. C 57.41, H 8.57.

Gef. » 56.96, » 8.80.

Das Peroxyd des Halbaldehyds ist in heißem Wasser vollkommen löslich, wird aber allmählich beim Kochen in Wasserstoffperoxyd und den freien Halbaldehyd, bzw. Azelainsäure zersetzt. Da der freie Halbaldehyd in Wasser schwer aufgenommen wird, so scheidet er sich dann auf dem Wasser in Öltropfen ab und kann als solcher identifiziert werden. Die Ausbeute an dem Peroxyd ist titrimetrisch nach dem Jodausscheidungsvermögen zu ca. 40% ermittelt worden. Die Peroxyde scheinen aber in reichlicher Menge nur zu entstehen, wenn Eisessig beim Ozonisieren als Lösungsmittel angewandt wurde. Bei Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform treten sie manchmal zurück, vielleicht spielt hier Salzsäure als Katalysator eine Rolle²⁾. Wir behalten uns die weitere Untersuchung der beiden Peroxyde ausdrücklich vor.

Die Azelainsäure endlich kann durch Eindampfen der Aceton-Mutterlaugen und Umkrystallisieren aus Wasser in krystallinischer Form vom richtigen Schmelzpunkt gewonnen werden.

¹⁾ Harries u. Thieme, Ann. d. Chem. **344**, 359 [1905].

²⁾ In früheren Untersuchungen wurde immer Chloroform als Lösungsmittel verwendet; daher konnten die Peroxyde nicht so gut beobachtet werden.

Die eben beschriebene Methode zur Trennung der Zersetzungsprodukte des Ölsäureozonids ist besonders auch darum zu empfehlen, weil sie leicht zu ganz sauberen Körpern führt. Dunkle Öle, wie sie Molinari beschreibt, haben wir nie erhalten. Man beobachtet solche, wenn man nach diesem Forscher verfährt und Wasserdampf zur Trennung anwendet. Gegen Wasserdampf ist der Halbaldehyd der Azelainsäure äusserst empfindlich, er geht dabei unter Polymerisation in ölige Substanzen über, die wahrscheinlich die Säuren C_{18} enthalten. Sie sind uns öfter begegnet, aber bisher nicht näher untersucht worden, da sie mit dem primären Spaltungsprozeß nichts zu tun haben. Daß aldehydische Bestandteile bei der Zersetzung des Ölsäureozonids entstehen, wurde von Molinari früher überhaupt bestritten und wird erst neuerdings zugegeben¹⁾.

Molinari hat in seinen letzten Publikationen eine Reihe von Behauptungen aufgestellt, auf die ich nur, insoweit sie sich auf experimentelle Tatsachen beziehen, eingehen will.

Meine Auffassung über die Prioritätsfrage habe ich (diese Berichte **41**, 1230 [1908]) so deutlich auseinander gesetzt, daß ich auch den erneuten Auslassungen gegenüber nichts hinzuzufügen brauche. Hätte Molinari bereits in seiner ersten Abhandlung genaue Angaben über die Konzentration des von ihm verwendeten Ozons gemacht, so wäre das Mißverständnis mit der Stearolsäure, die, wie ich schon diese Berichte **41**, 1229 [1908] gezeigt habe, mit niedrigprozentigem Ozon in der Tat sehr langsam reagiert, nicht entstanden sein. Die Form, in der Molinari auf diesen Punkt zurückkommt, muß ich als irreführend bezeichnen, denn sie erweckt in dem nicht genau informierten Leser trotz der Einfügung des Zitats den Eindruck, als wenn bereits von Anfang an die Konzentration des Ozons mitgeteilt worden wäre. — Dies geschah aber erst auf meinen Angriff hin in seiner dritten Abhandlung²⁾.

Außerdem ignoriert er meine experimentellen Angaben über das Verhalten der Stearolsäure gegen hoch- und niedrig prozentiges Ozon vollständig.

Drei Punkte der Publikation von Molinari sind es, mit denen ich mich noch beschäftigen will.

I. Ich habe gezeigt, daß man die Konzentration des Ozons durch Waschen mit Natronlauge und Schwefelsäure herabsetzt.

Molinari behauptet nun, dies geschähe nur durch Anwendung von konzentrierter Natronlauge, er hätte aber verdünnte benutzt. Woher

¹⁾ Diese Berichte **41**, 2782 [1908].

²⁾ Diese Berichte **41**, 585 [1908].

weiß Molinari, daß ich konzentrierte Lauge gebraucht habe? Nach meinen Erfahrungen spielt die Konzentration der Lauge keine wesentliche Rolle. Ich habe aber gar nicht nötig, eigene Versuche darüber zu publizieren, da von anderen dieselben Beobachtungen gemacht wurden. So verweise ich auf eine kürzlich erschienene Dissertation von Willy Kampfschulte¹⁾, in der ganz die gleichen Erfahrungen mitgeteilt werden.

II. Molinari bezweifelt die Zuverlässigkeit der Methoden des Nachweises von Wasserstoffsuperoxyd mit Kaliumbichromat, Schwefelsäure und Äther oder Titansäure und Schwefelsäure und behauptet, die höheren aliphatischen Aldehyde lieferten dieselben Reaktionen. Da diese Aldehyde nicht näher bezeichnet wurden, so ist eine Nachprüfung allerdings schwierig. Wir haben nun aber eine ganze Reihe aliphatischer Aldehyde, wie Fomaldehyd, Acetaldehyd, Succindialdehyd, Lävulindehyd, Valeraldehyd, Önanthaldehyd, über Natriumbisulfid gereinigten Nonylaldehyd, Citronellal, Citral mit den oben erwähnten Reagenzien geprüft und nirgends eine Reaktion erhalten können, die mit der bekannten Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion Ähnlichkeit besäße, so daß wir die Angabe Molinaris als nicht glaubwürdig bezeichnen müssen. Roher, aus dem Ölsäureozonid gewonnener Nonylaldehyd gibt nach dem Aufkochen mit Wasser allerdings die Titansäure-Reaktion. Dies ist aber ganz natürlich, da er Nonylperoxyd enthält. Die Benzidin-Reaktion ist bei Gegenwart von nur geringen Mengen von Wasserstoffsuperoxyd unsicher, wenn Säuren zugegen sind.

III. Molinari hat das Ölsäureozonid durch 2-stündiges Kochen mit gesättigter Kaliumbisulfidlösung zersetzt und scheint die Ergebnisse der Untersuchung der dabei entstehenden Spaltungsprodukte mit den Resultaten, welche ich bei der Spaltung des Ölsäureozonids mit Wasser gewonnen habe, vergleichen zu wollen. Ich halte hier jeden Vergleich für unzulässig; denn das Ölsäureozonid wirkt wie auf Jodkalium, auch auf Schwefeldioxyd lebhaft oxydierend ein, wobei es natürlich selbst reduziert wird. Wir haben gefunden, daß, wenn man normales Ölsäureozonid in feuchtem Äther löst und Schwefeldioxyd gasförmig einleitet, eine sehr heftige Reaktion eintritt, die man durch Kühlung mit Kältemischung mäßigen muß. Hierbei scheidet sich unter der ätherischen Schicht ölförmig Schwefelsäure ab, die wir quantitativ bestimmten. Die Menge betrug soviel, als wenn 1 Mol. Ozonid $\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff abgegeben hätte. Mit dem Studium der hierbei sich bildenden Reduktionsprodukte des Ölsäureozonids sind wir noch beschäftigt. Sicher erscheint aber schon jetzt, daß Molinari durch die Anwendung

¹⁾ Würzburg 1908, S. 27 ff.

der Bisulfitlauge, sowie auch durch das unnötig lange Kochen mit derselben neue Momente hereingebracht hat, welche geeignet sind, die primären Vorgänge zu verdunkeln und das Studium der Reaktion zu erschweren.

Wie man sieht, hat die vorliegende Untersuchung nichts prinzipiell Neues erbracht. Ich habe mich aber noch einmal zur Publikation entschlossen und die vielen ungenauen und haltlosen Angaben Molinaris berichtigt, um zu verhindern, daß dieselben womöglich, wenn ich schweige, als von mir anerkannt, betrachtet werden. Künftighin werde ich indessen kaum mehr auf etwaige Entgegnungen Molinaris eingehen, denn die Mühe der Nachprüfung steht mit dem Wert der wissenschaftlichen Ergebnisse in keinem Verhältnis. Da die Ozon-Methode sich jetzt allmählich auch in anderen Laboratorien einzubürgern beginnt, werden die Herren Kollegen ja bald selbst sehen, welche Angaben die zuverlässigeren sind.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. Ludwig Tank, danke ich für die Ausführung zahlreicher Kontrollversuche bei dieser Arbeit herzlich.

64. Hugo Voswinckel: Studien in der Naphthacen-Reihe.

[Zweite Mitteilung.]¹⁾

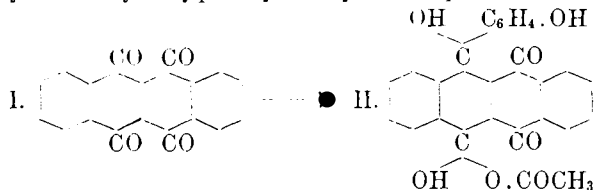
(Eingegangen am 16. Dezember 1908.)

In eigenartiger Weise verläuft die

Einwirkung von Naphthacendichinon (Formel I) auf Phenole.

Es entstehen hierbei Substanzen, welche allem Anschein nach zum Teil in die Klasse der noch wenig untersuchten »Ketohydrate« gehören, und wegen ihrer, wenn auch schwachen tinktoriellen Eigenschaften ein gewisses Interesse hervorrufen.

Dioxy-acetoxy-oxyphenyl-dihydro-naphthacenchinon,



Erwärmt man Naphthacenchinon (Formel I) mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Phenol, der zehnfachen Menge Eisessig

¹⁾ Erste Mitteilung, diese Berichte **38**, 4015 [1905].