

längeres Erwärmen auf 40° erforderlich. Auch soll das Reaktionsgemisch erst nach 3 Stunden weiter verarbeitet werden. Goldgelbe, lichtbrechende und fast geruchlose Flüssigkeit.

$C_{10}H_{10}O_2S_2$. Ber. C 53.1, H 4.4, S 28.3.
Gef. » 53.3, » 4.6, » 28.2.

Äthyl-xanthogen-benzolsulfonsäure-anhydrid,
 $C_2H_5O.CS.S.SO_2.C_6H_5$.

Aus 17.6 g Benzolsulfonsäurechlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff und 20 g äthyl-xanthogensaurem Kalium ohne Kühlung. Das Reaktionsgemisch wird eine halbe Stunde auf 40—42° erwärmt. Gelbe, lichtbrechende und fast geruchlose Flüssigkeit.

$C_9H_{10}O_3S_3$. Ber. C 41.2, H 3.8, S 36.6.
Gef. » 40.9, » 3.9, » 36.8.

Karlsruhe i. B., Privatlaboratorium, April 1916.

94. C. Harries und Hans Adam: Weitere Untersuchungen über die Oxydation von Phenolen mit ungesättigter Seitenkette durch Ozon.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]
(Eingegangen am 3. April 1916.)

In Fortsetzung der Untersuchungen über die Oxydation der Phenole bzw. Phenoläther mit ungesättigter Seitenkette durch Ozon haben wir nach der früher geschilderten Methode¹⁾, wie schon angekündigt, das Methyl-homovanillin rein dargestellt und lassen darüber genauere Angaben folgen. Sodann wurde auch das Safrol ozonisiert und sein Ozonid reduziert, wobei wir den Homo-piperonylaldehyd erhielten. Dieser Aldehyd ist schon von Semmler²⁾ durch Oxydation des Safrols mit Ozon in Benzollösung dargestellt und als fester Körper vom Schmp. 69° beschrieben worden. Unsere Befunde decken sich aber keineswegs mit denjenigen von Semmler. Brechungsindex und Dichte differieren stark, auch der Siedepunkt liegt niedriger. Unser Aldehyd ist ein dünnflüssiges, fast farbloses Öl, welches selbst nach langem Stehen keine Neigung zur Krystallisation anzeigt. Nach unserer Meinung muß der feste Aldehyd ein Polymeres sein, besonders

¹⁾ Harries und Haarmann, B. 48, 32 [1915]; Harries, B. 48, 868 [1915].

²⁾ F. W. Semmler und Bartelt, B. 41, 2751 [1908].

da das Piperonal selbst niedriger, bei 37°, schmilzt. Auffällig ist, daß Semmler weder von dem Aldehyd selbst noch seinen krystallisierten Derivaten irgend welche Analysen veröffentlicht hat. Nur von der schon bekannten, durch Oxydation daraus gewonnenen Homopiperonylsäure sind analytische Grundlagen mitgeteilt worden. Die Ausbeute an dem Aldehyd bezw. der Säure gibt er auf 80 % der Theorie an. Diese Fassung führt leicht zu falschen Schlüssen. Es wäre richtiger gewesen, wenn nur die Ausbeute an Aldehyd berichtet worden wäre, auf die es hier doch allein ankommt. Wahrscheinlich war sie sehr gering. Wir erhielten nur 30% an dem reinen Aldehyd, und unser Verfahren ist bei weitem besser. Unsere Beobachtungen der Eigenschaften des Homopiperonylaldehyds decken sich übrigens mit denen der Firma Haarmann & Reimer, Holzminden, sofern sie uns darüber Mitteilung machte, vollkommen. Weiter ist der Chavicol-methyläther in den Homoanisaldehyd übergeführt worden; hier läßt sich die Methode besonders gut gebrauchen. Ergebnislos verliefen dagegen die Versuche, aus dem Myristicin und dem Apiol die entsprechenden Aldehyde zu bereiten. Obwohl ganz schwaches Ozon angewandt wurde, erfolgt hier sofort ein Eintritt des Ozons in den Benzolkern. Für die freundliche Überlassung schöner Präparate von Myristicin, Methyl-chavicol und Apiol danken wir der Firma Schimmel in Leipzig verbindlichst.

Eugenol-methyläther und Homovanillin-methyläther.

Je 5 g Eugenol-methyläther werden in 250 g Essigester gelöst und mit gewaschenem, ca. 5—7-prozentigem Ozon behandelt. Nach der Absättigung, wozu etwa 7 Stunden erforderlich sind, wird der Essigester im Vakuum (Heizbad ca. 20°) abdestilliert. Das zurückbleibende, dickölige, schwach bräunlich gefärbte Ozonid wird in 120 ccm Äther aufgenommen und durch allmählichen Zusatz von 45 g Zinkstaub, 23 g Eisessig und 6—7 ccm Wasser unter guter Kühlung reduziert. Man probt am besten mit Jodkalium auf Beendigung der Reduktion. Das ätherische Filtrat wird mit 50 g frisch gefällttem Calciumcarbonat und 100 ccm Wasser von Säuren befreit, der Ätherückstand im Hochvakuum fraktioniert. Die Hauptmenge siedet unter 0.3—0.4 mm Druck bei 90—118° und beträgt aus 10 g Eugenol-methyläther 5.6 g. Bei nochmaliger Rektifikation erhielten wir ein hellgelbes, nicht besonders dickliches Liquidum, welches bei 121° unter 0.35 mm konstant siedet. Der Aldehyd ist in Wasser etwas löslich und reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen. Geruch schwach, aber angenehm vanillin-ähnlich.

0.2706 g Sbst.: 0.6621 g CO₂, 0.1655 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₃. Ber. C 66.67, H 6.67.

Gef. » 66.73, » 6.84.

$D_{20}^{20} = 1.155$, $n_D^{20} = 1.54257$, $n_\alpha = 1.53905$, $n_\beta = 1.55761$ ¹⁾.

Mol.-Ref. d ber. 3 | 48.07, gef. 49.12.

Mol.-Disp. $\beta - \alpha$ ber. 1.017, gef. 1.39.

Semicarbazon. Kleine feine Blättchen aus Alkohol (früher 181° angegeben). Schmp. 163°.

0.1764 g Sbst.: 0.3580 g CO₂, 0.1016 g H₂O. — 0.1651 g Sbst.: 24.7 ccm N (10°, 761 mm).

C₁₁H₁₅O₃N₃. Ber. C 55.7, H 6.57, N 17.7.

Gef. » 55.4, » 6.4, » 17.9.

p-Nitro-phenylhydrazon. Mikroskopische, derbe Aggregate, aus Prismen aufgebaut, aus wäßrigem Alkohol. Schmp. 159° (früher 157° angegeben).

0.1585 g Sbst.: 0.3535 g CO₂, 0.0799 g H₂O. — 0.1036 g Sbst.: 11.6 ccm N (10°, 761 mm).

C₁₆H₁₇O₄N₃. Ber. C 60.9, H 5.4, N 13.55.

Gef. » 60.8, » 5.6, » 13.4.

Der Aldehyd liefert eine schwerlösliche Bisulfidverbindung²⁾.

Safrol und Homopiperonal. Die Darstellung ist die gleiche, wie vorhin beschrieben. Da das Safrol-ozonid aber in Äther unlöslich ist, so reduziert man dasselbe am besten in einer Mischung von 75 ccm Essigester und 75 ccm Äther. Das so gewonnene Homopiperonal ist ein ziemlich dünnflüssiges, fast farbloses Öl mit einem Stich ins Gelbliche, von schwachem, aber charakteristischem angenehmen Geruch. Der Siedepunkt liegt bei 137° unter 10 mm Druck. Bei jeder Destillation hinterbleibt viel Harz; so beträgt die Ausbeute an reinem Aldehyd nur ca. 30%. Er reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen und ist etwas in kaltem Wasser löslich.

0.3112 g Sbst.: 0.7458 g CO₂, 0.1415 g H₂O.

C₉H₈O₃. Ber. C 65.81, H 4.91.

Gef. » 65.36, » 5.09.

$D_{20}^{20} = 1.2626$, $n_D^{20.5} = 1.55293$, $n_\alpha = 1.54740$, $n_\beta = 1.56701$ ³⁾.

Mol.-Ref. d ber. 3 | 41.25, gef. 41.58.

Mol.-Disp. $\beta - \alpha$ ber. 0.901, gef. 1.22.

Semmler und Bartelt geben den Siedepunkt zu 143–144° unter 10 mm; Schmp. 69°.

¹⁾ Die γ -Linie war wegen starker Absorption nicht abzulesen.

²⁾ Das Oxim schmilzt bei 91°. Es ist schon von Mannich und Jacobson beschrieben worden. B. 43, 196 [1910].

³⁾ Die γ -Linie war nicht abzulesen.

$$D^{20}_D = 1.295, n_d = 1.57117.$$

Mol.-Ref. ber. 41.69, gef. 41.67¹⁾.

Es sind also ganz erhebliche Differenzen vorhanden; ebenso geht daraus hervor, daß auch der von Semmler bereitete ölige Aldehyd nicht mit dem unserigen identisch ist.

Semicarbazon. Feine Nadeln, aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 179—180°. Ausbeute 95 %.

0.1728 g Sbst.: 0.3425 g CO₂, 0.0788 g H₂O. — 0.1401 g Sbst.: 22.3 ccm N (9°, 759.5 mm).

C₁₀H₁₁O₃N₃. Ber. C 54.27, H 5.02, N 19.0.

Gef. » 54.06, » 5.10, » 19.1.

Semmler fand 189° (nicht analysiert).

Oxim. Mit Hilfe von Hydroxylamin-chlorhydrat und Natriumacetat in Methylalkohol bereitet; glänzende Blätter, aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 115°. Ausbeute 70 %.

0.1502 g Sbst.: 0.3315 g CO₂, 0.0677 g H₂O. — 0.1127 g Sbst.: 7.7 ccm N (10°, 753 mm).

C₉H₉O₃N. Ber. C 60.34, H 5.03, N 7.82.

Gef. » 60.19, » 5.04, » 8.09.

Semmler fand 124—125° (nicht analysiert).

Der Aldehyd liefert eine schwer lösliche Bisulfidverbindung, die sich nach unsern Erfahrungen zu seiner Reinigung nicht eignet.

Chavicol-methyläther und Homo-anisaldehyd.

Das Verfahren wird wie vorher beschrieben eingehalten. Der Homo-anisaldehyd, *p*-CH₃.O.C₆H₄.CH₂.CHO, ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl. Siedepunkt unter 1.4—1.5 mm Druck bei 78—79° und unter 9 mm bei 117.5—118°. Die Ausbeute beträgt ca. 62 %. Der Geruch ist in der Verdünnung heliotrop-artig. Der Aldehyd reduziert in der Wärme Fehlingsche Flüssigkeit und ist in Wasser wenig löslich.

0.2607 g Sbst.: 0.6835 g CO₂, 0.1571 g H₂O. — 0.1688 g Sbst.: 0.4438 g CO₂, 0.1033 g H₂O.

C₉H₁₀O₂. Ber. C 71.96, H 6.72.

Gef. » 71.50, 71.71, » 6.74, 6.85.

$$D_4^{20} = 1.096, n_d^{20} = 1.53593, n_\alpha = 1.53074, n_\beta = 1.54900, n_\gamma = 1.56057.$$

Mol.-Ref. d ber. 3 | 41.81, gef. 42.70.

Mol.-Disp. $\beta - \alpha$ ber. 0.934, gef. 1.21.

» $\gamma - \alpha$ » 1.495, » 1.97.

¹⁾ Semmler hat die Werte für zwei Hydroxyl-Sauerstoffe statt zwei Äther-Sauerstoffe eingesetzt.

Das Semicarbazon bildet nach mehrfachem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmp: 175—176°. Es ist in Äther schwer löslich.

0.1707 g Sbst.: 0.3604 g CO₂, 0.0996 g H₂O. — 0.1455 g Sbst.: 26.25 ccm N (19°, 757 mm).

C₁₀H₁₃O₂N₃. Ber. C 57.93, H 6.33, N 20.29.
Gef. » 57.58, » 6.53, » 20.67.

Das Oxim ist schon von Mannich und Jacobson¹⁾ beschrieben, aber noch nicht analysiert, der Schmelzpunkt zu 120° bestimmt worden. Wir konnten denselben bestätigen. Der Körper krystallisiert aus Wasser in großen Blättchen.

0.1288 g Sbst.: 0.3088 g CO₂, 0.0790 g H₂O. — 0.1390 g Sbst.: 10.25 ccm N (17°, 769.5 mm).

C₉H₁₁O₂N. Ber. C 65.43, H 6.71, N 8.49.
Gef. » 65.39, » 6.86, » 8.67.

Das Phenylhydrazon krystallisiert aus absolutem Alkohol in hellgelben Blättchen vom Schmp. 95°.

0.1568 g Sbst.: 0.4306 g CO₂, 0.0959 g H₂O. — 0.1984 g Sbst.: 20.8 ccm N (19°, 749 mm).

C₁₅H₁₆N₂O. Ber. C 74.95, H 6.72, N 11.67.
Gef. » 74.90, » 6.84, » 11.89.

Verhalten des Myristicins, (CH₂O₂)(CH₃O)C₆H₂.CH₂.CH:CH₂, gegen Ozon. Die Ozonisierung wurde mit 1-prozentigem Ozon in Essigesterlösung ausgeführt; nach dem Abdampfen des Essigesters im Vakuum wurde das Ozonid mit Äther und niedrigsiedendem Ligroin ausgefällt und durch zweimaliges Umlösen gereinigt. Es bildete eine feste, weiße, etwas klebrige Masse, welche Ozonid-Eigenschaften aufwies. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz erhielt man folgende Zahlen, die darauf hindeuten, daß das Myristicin mehr Ozon, als dem eigentlichen Sättigungsgrad entspricht, aufgenommen hat, daher wahrscheinlich eine Kernanlagerung eingegangen ist.

0.1465 g Sbst.: 0.2112 g CO₂, 0.0548 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₃, 3O₃. Ber. C 39.27, H 3.60.
Gef. » 39.23, » 4.19.

Das Ozonid ließ sich auf keine Weise durch Reduktion in den Aldehyd, (CH₂O₂)(CH₃O)C₆H₂.CH₂.CHO, überführen. Wie nicht anders zu erwarten war, verhielt sich das ApioI, (CH₂O₂)(CH₃O)₂C₆H. CH₂.CH:CH₂, ganz ähnlich, nur nahm es nicht soviel Sauerstoff wie das Myristicin auf.

¹⁾ l. c.

Das Apiol-ozonid, auf dieselbe Weise bereitet, zeigte ganz ähnliche Eigenschaften.

0.1916 g Subst.: 0.3043 g CO₂, 0.0815 g H₂O. — 0.1633 g Subst.: 0.2645 g CO₂, 0.0710 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₄, 2O₃. Ber. C 45.27, H 4.44.
Gef. » 43.31, 44.17, » 4.76, 4.87.

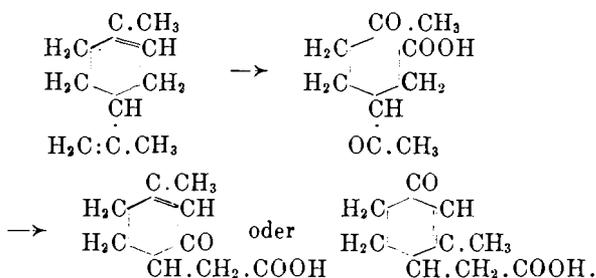
95. C. Harries und Hans Adam: Über die Oxydation des Limonens durch Ozon.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 3. April 1916.)

Heinrich Neresheimer hat in seiner Dissertation¹⁾ das Limonen-diozonid beschrieben. Er hat gezeigt, daß man durch Oxydation desselben mit Chromsäure und Eisessig zu einer Säure gelangt, die als Diacetyl-valeriansäure angesprochen worden ist.

Da diese Säure nur als Öl in nicht destilliertem Zustande analysiert wurde, erschien es notwendig, sie noch etwas näher zu charakterisieren. Als Diketonsäure mit der Stellung der Ketoncarbonyle in 2.6 sollte sie zur Wasserabspaltung unter Ringschluß befähigt sein. Dies ist auch in der Tat der Fall. Die Wasserabspaltung erfolgt ziemlich leicht sowohl bei der Veresterung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoffsäure schon in der Kälte oder beim Erwärmen mit verdünntem Alkali. Zwei Möglichkeiten sind für diese Wasserabspaltung gegeben, die wir aber noch nicht entschieden haben:



Es sei daran erinnert, daß eine isomere Säure bzw. ihr Methyl-ester von ganz analogen Eigenschaften aus dem Regenerat I aus Kautschuk bei der Ozon-Oxydation entsteht²⁾.

¹⁾ Kiel 1907. Vergl. Abdruck in der demnächst erscheinenden Monographie C. Harries: Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen. Berlin, Julius Springer, 1916, S. 443.

²⁾ Harries-Fonrobert, A. 406, 224 [1914].