

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

0.1916 g Sbst.: 0.3043 g CO₂, 0.0815 g H₂O. — 0.1633 g Sbst.: 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.

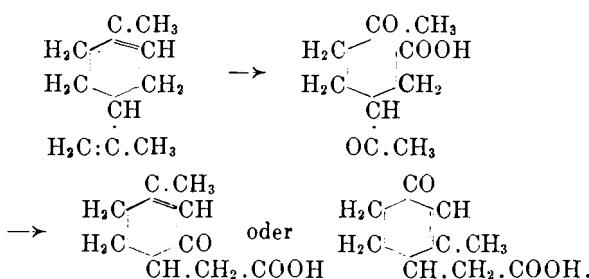
95. C. Harries und Hans Adam: Über die Oxydation des Limonens durch Ozon.

[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.

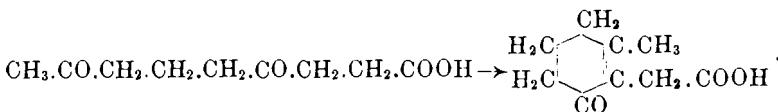
Da diese Säure nur als Öl in nicht destilliertem Zustande analysiert wurde, erschien es notwendig, sie noch etwas näher zu charakterisieren. Als Diketonsäure mit der Stellung der Ketoncarbonyle in 2,6 sollte sie zur Wasserabspaltung unter Ringschluß befähigt sein. Dies ist auch in der Tat der Fall. Die 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].



Auch hier sind zwei Möglichkeiten für die Wasserabspaltung vorhanden.

Experimentelles. 30 g Limonen werden in 450 g Eisessig mit starkem Ozon bis zur Sättigung behandelt. Diese Lösung wird direkt mit einer solchen von 27—28 g CrO_3 in ca. 2 kg Eisessig nach und nach versetzt und ca. 2 Tage sich selbst überlassen. Nachher wird der Eisessig möglichst weitgehend im Vakuum abgedampft, der sirupöse Rückstand mit Äther oftmals ausgezogen und der Extrakt vom Äther befreit. Als Rückstand hinterbleiben ca. 25 g (etwa 65 % der Theorie) eines glasklaren, dicken Sirups, wie er schon von H. Neresheimer beschrieben wurde.

Veresterung der Diacetyl-valeriansäure. Die Rohsäure wird mit 4 Tl. einer dreiprozentigen methylalkoholischen Salzsäure mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird der größte Teil des Methylalkohols im Vakuum entfernt, der Rückstand mit frisch gefälltem feuchten Bariumcarbonat bis zur Neutralisation versetzt, ausgeäthert und das resultierende Öl im Vakuum destilliert.

Es wurden drei Fraktionen unter 4 mm Druck erhalten:

I.	bis	100°	...	2 g,
II.	»	120°	...	0.5 g,
III.	»	160°	...	6.5 g.

Fraktion III wurde noch zweimal destilliert und lieferte dann ein bei 140—150° unter 10 mm Druck siedendes hellgelbes Liquidum, welches sich bei einigem Stehen allmählich dunkler färbte. Die Analyse zeigte, daß hier wahrscheinlich ein Gemisch von Diacetyl-valeriansäure-methylester und seinem Anhydrisierungsprodukt vorlag.

0.2081 g Sbst.: 0.4842 g CO_2 , 0.1440 g H_2O . — 0.2405 g Sbst.: 0.5557 g CO_2 , 0.1648 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$.	Ber. C	60.0,	H	8.0.
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$.	»	65.9,	»	7.7.
Gef.	»	63.5, 63.0,	»	7.7, 7.7.

Semicarbazone des Anhydro-diacetylvaleriansäure-methylesters.

Diese Fraktion liefert mit Semicarbazid nach der üblichen Methode behandelt ein festes Semicarbazone. 1 g Ester geben 0.65 g. Aus verdünntem Methylalkohol mehrfach umkristallisiert, erhält man schöne glänzende Blättchen vom konstanten Schmp. 173—174°. Der

Körper ist in kaltem Wasser, absolutem Alkohol, Methylalkohol schwer, in der Wärme leicht löslich und wird von Ligroin, Äther, Benzol, Aceton, Essigester, Chloroform schwer aufgenommen.

0.1510 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 0.3049 g CO_2 , 0.0997 g H_2O . — 0.1438 g Sbst.: 22.3 ccm N (20°, 760 mm).

0.1300 g Sbst.: 0.2622 g CO_2 , 0.0861 g H_2O . — 0.0992 g Sbst.: 15.5 ccm N (19°, 746 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. C 55.19, H 7.17, N 17.57.
Gef. • 55.07, 55.01, » 7.39, 7.41, » 17.75, 17.57.

Phenylhydrazon. Der Ester ergibt mit essigsaurem Phenylhydrazin sofort ein Hydrazon (1 g Ester 0.85 g), schöne goldgelbe Blättchen, welche aus absolutem Alkohol umkristallisiert, bei 128° sintern und bei 135° unter Zersetzung schmelzen.

0.1600 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 0.4124 g CO_2 , 0.1104 g H_2O . — 0.1165 g Sbst.: 10.8 ccm N (20°, 760 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 70.6, H 7.3, N 10.26.
Gef. • 70.3, • 7.72, » 10.60.

Das *p*-Nitro-phenylhydrazon, mit essigsaurem *p*-Nitro-phenylhydrazin bereitet und aus absolutem Alkohol umkristallisiert, bildet gelbbraune Nadelchen, welche bei 173° schmelzen.

0.0695 g Sbst. (bei 80° im Vakuum getrocknet): 8.25 ccm N (20°, 762 mm).
 $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. N 13.2. Gef. N 13.6.

Man kann auch zu derselben Verbindung gelangen, wenn man das Limonen-diozonid direkt mit normaler Kalilauge erhitzt. Dabei geht das feste Ozonid vollständig unter Braunfärbung in Lösung. Säuert man nachher mit verdünnter Schwefelsäure an und nimmt die sich abscheidende dunkle Masse mit Äther auf, so erhält man nach dem Abdampfen der letztere ein dickes Öl, welches nur teilweise im Hochvakuum unzersetzt siedet. Daher wurde das Öl direkt wie vorhin beschrieben, mit Methylalkohol verestert. Man erhielt nachher ähnliche Fraktionen bei der Destillation. Die Fraktion von 140—160° unter 16 mm Druck lieferte dasselbe Semicarbazone vom Schmp. 169° (vergleiche Analysenresultate unter II) und dasselbe Phenylhydrazon und *p*-Nitro-phenylhydrazon, so daß kein Zweifel besteht, daß auch durch Kalilauge das Limonendiozonid zu derselben Säure wie mit Chromsäure oxydiert wird. Das letztere Verfahren ist aber, obwohl umständlicher, vorzuziehen, weil die entstehenden Produkte viel reiner sind. Zu erwähnen ist, daß sich bei der Spaltung des Limonen-diozonids mit normaler Kalilauge auch ein neutrales, mit Wasserdampf leicht flüchtiges Öl von angenehmem campherartigem Geruch in kleiner Menge bildet. Dasselbe liefert ein festes Semicarbazone. Mit der Untersuchung dieser letzteren Substanz sind wir noch beschäftigt.