

Wasserbade krystallisierten glänzende Prismen aus. Beim Erhitzen sublimierten sie. Auch die Analyse erwies sie als Melamin.

0.1620 g Sbst.: 0.1696 g CO₂, 0.0694 g H₂O. — 0.1457 g Sbst.: 83.2 ccm N (16°, 754 mm).

C₃H₆N₆. Ber. C 28.55, H 4.79, N 66.66. Gef. C 28.54, H 4.79, N 66.92.

Reduktion des Stickoxyduls.

10 ccm einer 4-proz. Lösung von Palladiumchlorür in Wasser mit etwas Gummi arabicum wurden mit Wasserstoff in der Ente reduziert und mit Kalilauge neutralisiert. Die nunmehr evakuierte Ente wurde mit einer Mischung 1:1 von Wasserstoff und Stickoxydul, das aus Natriumnitrit und einer konz. Lösung von Hydrazin-Chlorhydrat bereitet war, gefüllt und 5 Stdn. geschüttelt. Danach ließ sich das Gas in der Eudiometer-Röhre (über Quecksilber) nicht zum Verpuffen bringen, auch nicht auf Zugabe von Wasserstoff. Das Stickoxydul war also verbraucht. Eine hinzugelassene Probe der ursprünglichen Gasmischung dagegen verpuffte sogleich kräftig, worauf Kontraktion erfolgte. Die Flüssigkeit in der Ente reagierte nach wie vor neutral gegen Lackmus und gab auch, mit Kali versetzt und mit Wasserdampf destilliert, keine Spur flüchtiger Base ab. — Mischungen 2:1 und 1:2 von Wasserstoff und Stickoxydul wurden ebenso behandelt. Nachher im Eudiometer geprüft, verpuffte die erste auf Zugabe von Luft, die zweite auf Zugabe von Wasserstoff; es war also noch, wie erwartet, Wasserstoff bzw. Stickoxydul unverbraucht. Die Katalysator-Lösung blieb auch in diesen Fällen neutral. Die Prüfung auf Salze des Ammoniaks und Hydrazins fiel ebenfalls negativ aus. In einem besonderen Versuch mit 150 ccm Mischung 1:1 stellten wir noch fest, daß beim Schütteln aus einer angeschalteten Gasbürette 76 ccm Wasserstoff nachgesogen wurden. Diese Volumen-Abnahme um die Hälfte bestätigte die Umsetzung:



Leipzig, Chem. Laborat. d. Universität.

285. F. Gottwalt Fischer, Hermann Düll und Ludwig Ertel: Über die katalytische Hydrierung von Ozoniden.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

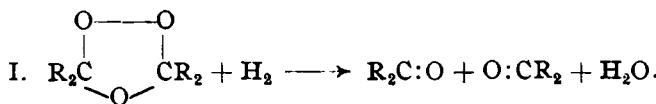
(Eingegangen am 20. August 1932.)

Die Bedeutung der Ozonisations-Methode zu Konstitutions-Aufklärungen und zu präparativen Zwecken wird durch die öfters schlecht verlaufende Aufspaltung der Ozonide geschmälert. Ihre Hydrolyse liefert (neben Wasserstoffsperoxyd) die Bruchstücke mit Carbonyl-Funktion selten in brauchbarer Menge; besonders an Stelle der Aldehyde entstehen zum größten Teil Säuren und andere unerwünschte Nebenprodukte.

C. Harries hat daher verschiedene Methoden der reduzierenden Aufspaltung angegeben, welche eine höhere Ausbeute an Carbonyl-Verbindungen erreichen lassen: Mit Natriumbisulfit, Kaliumferricyanid, Zink und

Essigsäure. Aber auch die beste Arbeitsweise, die Reduktion des Ozonids mit Zink und Essigsäure in ätherischer Lösung, bewährt sich nur in Einzelfällen gut, meistens liefert sie bescheidene Ergebnisse¹⁾.

Wir haben vor einigen Jahren die katalytische Hydrierung von Ozoniden versucht²⁾ und seitdem im Laufe einer systematischen Bearbeitung von Ozonisations-Produkten die Möglichkeit gehabt, diese Reaktion, die unterdessen gelegentlich auch von anderen Autoren verwendet wurde³⁾, an vielen Beispielen zu erproben.



Nach den ersten Erfahrungen schien die Hydrierung wohl bequemer, aber nicht viel ertragsreicher als die anderen Reduktions-Verfahren zu sein. Schon aus der zu geringen Menge des aufgenommenen Wasserstoffs konnte geschlossen werden, daß die Reaktion nur teilweise nach Gleichung I Carbonyl-Verbindungen lieferte; tatsächlich war die Säure-Bildung beträchtlich.

Wir haben gefunden, daß sich viel bessere Ergebnisse erreichen lassen unter folgenden Bedingungen: 1. Ozonisation in verdünnter Lösung und bei tiefer Temperatur, 2. peinliche Vermeidung einer Über-ozonisation und 3. einer Erwärmung bei der Hydrierung.

Zu 1): Die Ozonisation von Olefinen in konzentrierten Lösungen und ohne Kühlung liefert nur zum Teil Ozonide, die sich zu Aldehyden oder Ketonen reduzieren lassen. Daneben können reichlich andere sauerstoff-haltige Verbindungen entstehen, z. B. Säuren, die dazu nicht fähig sind.

Zu 2): Die meisten Ozonide werden, sofern sie nicht aus ihrer Lösung ausfallen, auch von verdünntem Ozon weiteroxydiert, wie Beobachtungen von H. Staudinger⁴⁾, von G. Brus und G. Peyresq⁵⁾ und unsere Untersuchungen zeigen. Es entstehen dabei sauerstoff-reichere Stoffgemische, bisher mit den Sammelnamen „Oxozonide“ und „Perozonide“ benannt⁶⁾, die bei der katalytischen Hydrierung wohl Wasserstoff verbrauchen, sogar mehr als 1 Mol., dabei aber Säure bilden.

Zu 3): Die Hydrierungen der Ozonide verlaufen in der Mehrzahl sehr schnell und unter starker Wärme-Entwicklung. Dabei findet als unerwünschte Nebenreaktion eine „Säure-Umlagerung“ der Ozonide nach II statt, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur ist. Das war vor allem die Ursache der schlechten Ergebnisse unserer ersten Versuche. Die Säure-Bildung wird geringfügig, wenn man jegliche Erwärmung bei der Hydrierung

¹⁾ Literatur-Angaben bei E. Fonrobert in Houbens „Methoden der organischen Chemie“ Bd. III, 435ff. [1930].

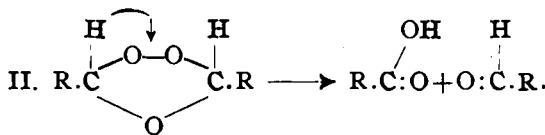
²⁾ F. G. Fischer u. K. Löwenberg, A. 464, 69 u. zw. S. 86 [1928].

³⁾ Z. B.: Für Carotin-Ozonid und Kautschuk-Ozonid von R. Pummerer u. Mitarb., B. 64, 492, 805 [1931]. Für Ergosterin-Ozonid von F. Reindel u. H. Kipphahn, A. 493, 181 [1932]. ⁴⁾ B. 58, 1088 [1925].

⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 190, 501 [1930].

⁶⁾ Es handelt sich teilweise um Persäuren, wie wir an anderer Stelle ausführen werden.

verhindert. Die gleiche „Säure-Umlagerung“ tritt bekanntlich zum Teil auch bei den anderen Spaltungen der Ozonide ein:



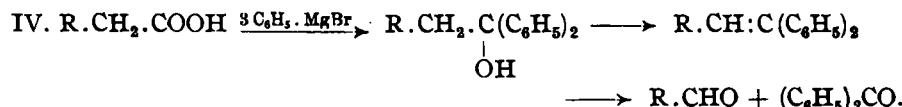
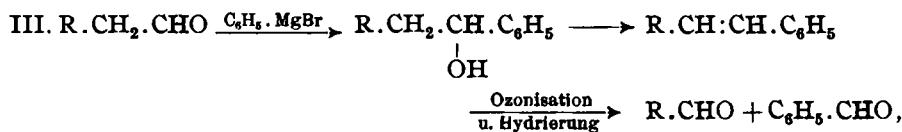
Sie geht langsam vor sich, auch beim Aufbewahren vieler Ozonide in indifferenten Lösungsmitteln oder in Substanz, schneller beim Erwärmen.

Bei Berücksichtigung dieser Vorsichtsmaßregeln liefert die katalytische Hydrierung unter Verbrauch von 0.6—1.0 Mol. Wasserstoff 50—90 % der theoretisch möglichen Menge Aldehyd oder Keton. Nur bei besonders labilen Ozoniden oder unbeständigen Aldehyden ist der Ertrag geringer (siehe das angeführte Beispiel von Methyl-glyoxal aus Mesityloxyd). Die ziemlich empfindlichen Dialdehyde: Glutardialdehyd, Adipindialdehyd und Pimelindialdehyd entstehen mit 50—75 % Ausbeute (beim Verkochen des Cyclopenten-ozonids mit Wasser nach C. Harries und L. Tank⁷⁾) erhält man nur 5 % Glutardialdehyd, bei der Reduktion von Cyclopenten-ozonid und Cyclohexen-ozonid mit Titantrichlorid nach R. C. Menzies und R. Robinson⁸⁾ 20 % Glutar- und Adipindialdehyd). Besonders gut bewährt sich die Methode beim Arbeiten mit kleinen Substanzmengen.

Die Hydrierung stark polymerer Ozonide, z. B. des festen Cyclohexen-ozonids, gelingt bei gewöhnlicher Temperatur nicht, infolge der Schwierlichkeit dieser Körper. Sie lässt sich aber beim Erwärmen im Autoklaven unter Wasserstoff-Druck durchführen. Eine Zersetzung der entstehenden Aldehyde wird durch Verwendung von Methanol oder Äthanol als Lösungsmittel eingeschränkt, denn dadurch werden sie als reaktionsträge Acetale abgefangen. Mit diesem Kunstgriff konnten auch aus dem festen Cyclohexen-ozonid 60 % d. Th. Succindialdehyd erhalten werden.

Besser ist es jedoch, in einem Lösungsmittel zu ozonisieren, in welchem sich hochpolymere, unlösliche Ozonide nicht bilden. Essigester eignet sich besonders dazu; das darin hergestellte Cyclohexen-ozonid bleibt vollkommen in Lösung.

Die befriedigende Aldehyd-Bildung durch katalytische Hydrierung von Ozoniden eröffnet unter anderem eine Möglichkeit des Abbaues von Aldehyden zu den nächst niederen Homologen oder von Säuren (und ihren Estern) zu den Aldehyden mit einem Kohlenstoffatom weniger, die in den folgenden Formelreihen III und IV ihren Ausdruck finden:



⁷⁾ B. 41, 1701 [1908].

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 1924, 2166.

Die Verwendung von Phenyl-magnesiumbromid sichert eine einsinnige Wasser-Abspaltung; sie ist daher zu bevorzugen, wenn die entstehenden Phenyl-äthylene in den ozon-beständigen Lösungsmitteln löslich sind, und wenn Benzaldehyd, bzw. Benzophenon, unter den Endprodukten nicht stört; sonst wird man zweckmäßig Äthyl-magnesiumbromid gebrauchen. Im Versuchsteil ist als Beispiel der Abbau von Pelargonsäure (IV, R = C₇H₁₅) über das 1,1-Diphenyl-nonylen-(1) zu Caprylaldehyd beschrieben. Der Aldehyd entsteht aus dem Äthylen mit 65 % Ausbeute.

Die Freiburger Wissenschaftliche Gesellschaft ermöglichte in dankenswerter Weise durch eine Unterstützung die Ausführung der Analysen dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche.

Die Ozonisation der Olefine fand in 0.5—1.0-molaren Lösungen bei —20° bis —30° (Kühlung mit Aceton-Kohlensäure) statt. Der Sauerstoffstrom wurde durch eine Gasuhr gemessen, die Ozon-Konzentration durch jodometrische Titration ermittelt. Dadurch konnte die Ozonisations-Dauer vorher bestimmt und jegliche Über-ozonisation vermieden werden. In den meisten Fällen, jedoch nicht in allen, lässt sich die erreichte Sättigung an der plötzlich auftretenden Jod-Ausscheidung in einer nachgeschalteten Waschflasche mit Kaliumjodid-Borsäure-Lösung erkennen.

Trockner, reiner Essigester eignet sich am besten als Lösungsmittel, da sich darin keine unlöslichen polymeren Ozonide bilden und die Hydrierung ohne weiteres vorgenommen werden kann. Essigester wird von Ozon nicht merklich angegriffen, solange noch Olefin in Lösung vorhanden ist, Aceton dagegen etwas⁹⁾. Halogen-haltige Lösungsmittel (C₄H₈Cl, CHCl₃, CCl₄) müssen vor der Reduktion bei möglichst tiefer Temperatur abdestilliert werden. Bei der Hydrierung der Ozonide in Methanol oder Äthanol bilden sich zum Teil Aldehyd-acetale. Entscheidend für den Erfolg der Hydrierungen ist ihre Durchführung bei möglichst tiefer Temperatur. Wir kühlten die Schüttelbirne mit Eiswasser und mußten außerdem in einigen Fällen die Wasserstoff-Zufuhr drosseln. Als Katalysator wurde Palladium-Calciumcarbonat¹⁰⁾ (mit 5 % Pd) verwendet, und zwar 0.5 g für jeden Versuch. Die Ausbeuten an Aldehyden und Ketonen wurden, außer durch ihre präparative Gewinnung in Substanz oder als Derivate, auch durch eine Titrationsmethode mit Hydroxylamin ermittelt, die an anderer Stelle beschrieben werden soll. Die, hier meistens nicht angegebenen, Werte waren naturgemäß etwas höher.

Beispiele.

Lävulinaldehyd: Das Ozonid aus 10.0 g Methyl-heptenon (dargestellt in 100 ccm Essigester mit 45.3 l 3.6-proz. Ozon bei —25°) nahm 1380 ccm H₂ auf = 90 % d. Th.¹¹⁾. Nach dem Absaugen vom Katalysator und Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wurden durch Fraktionierung 5.5 g Lävulinaldehyd erhalten, welcher frei von Säure war. 70 % d. Th. Sdp.₁₁ 70—80°.

Das Oxim wurde nach dem Eintrocknen seiner wäßrigen Lösung im Exsiccator aus dem Rückstand, der vorher mit Essigester ausgekocht wurde, mit heißem Methanol ausgezogen. Schmp. der breiten prismatischen Nadeln 73°, entsprechend den Literaturangaben. Die Titration mit Hydroxylamin in einem anderen Versuch zeigte 67 % der theoretisch zu erwartenden Carbonylgruppen an (3 Mol.).

⁹⁾ F. G. Fischer, A. 476, 233, u. zw. S. 247 [1929].

¹⁰⁾ Nach M. Busch u. H. Stöwe, B. 49, 1064 [1916].

¹¹⁾ Alle Wasserstoff-Werte sind auf den Normalzustand korrigiert angegeben.

Methyl-glyoxal: 3.0 g Mesityloxyd in 20 ccm Hexan bei -50° ozonisiert. Die Wasserstoff-Aufnahme betrug 37 % d. Th. Nach dem Abdampfen von Lösungsmittel und Aceton wurden durch Zugabe von *p*-Nitrophenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung und Erwärmen 4.3 g rohes *p*-Nitrophenyl-osazon (40 % d. Th.) vom Schmp. 274–276 $^{\circ}$ gefällt. Einmal aus Nitro-benzol umkristallisiert: Schmp. 284–285 $^{\circ}$.

2.456 mg Sbst.: 0.525 ccm N (22.5 $^{\circ}$, 763 mm).

$C_{15}H_{14}O_4N_6$. Ber. N 24.56. Gef. N 24.79.

Nonylaldehyd und Azelainsäure-halbaldehyd: $1/_{40}$ Mol. = 7.0 g Ölsäure wurden bei -35° in 30 ccm Äthylchlorid ozonisiert; das Ozonid wurde nach dem Abdampfen des Äthylchlorids in 50 ccm Methanol gelöst und hydriert. 476 ccm H₂ = 85 % d. Th. Nach $1/_{2}$ -stdg. Erwärmen der Lösung mit Semicarbazid-Acetat und Eingießen in Eiswasser wurden 8.5 g = 80 % d. Th. Semicarbazone erhalten. Die Trennung konnte quantitativ durch Aufnahme des Derivates der Azelainaldehydsäure in Natriumbicarbonat-Lösung (und Fällen mit Schwefelsäure) durchgeführt werden. 4.4 g vom Schmp. 162 $^{\circ}$ (aus Methanol). Es verblieben 3.8 g Nonylaldehyd-Semicarbazone vom Schmp. 100–101 $^{\circ}$ (aus Methanol).

Einfacher wurde in einem zweiten Versuch die Trennung des trocknen Semicarbazon-Gemisches durch Ausziehen mit Äther erreicht, in dem sich nur das Nonylaldehyd-Semicarbazone leicht löst. In einem dritten Versuch wurden nach dem Abdampfen des Methanols im Vak. der ätherischen Lösung der Aldehyde mit Lauge vorsichtig die sauren Bestandteile entzogen und der Nonylaldehyd durch Destillation gewonnen. 2.2 g = 62 % d. Th.

Glutardialdehyd: 4.5 g Cyclopenten-Ozonid (in Hexan dargestellt und isoliert) nahmen in 20 ccm Methanol 680 ccm H₂ auf = 72 % d. Th. Nach dem Erwärmen mit einer wäßrigen Hydroxylamin-acetat-Lösung und Eindampfen wurden 3.50 g rohes Glutardialdehyd-Dioxim (Schmp. 164 $^{\circ}$), nach 2-maligem Umkristallisieren aus Wasser 3.25 g (65 % d. Th.) vom Schmp. 170–171 $^{\circ}$ erhalten.

2.4663 mg Sbst.: 0.454 ccm N (22.5 $^{\circ}$, 763 mm).

$C_6H_{10}O_4N_2$. Ber. N 21.53. Gef. N 21.38.

Bei der Hydrierung in Methanol entsteht zum Teil auch das Tetramethylacetal des Dialdehyds, wie bei einem andern Versuch zur Gewinnung des Aldehyds durch Destillation erkannt wurde. Besser ist die Ozonisation in Essigester.

Adipindialdehyd: 4.1 g Cyclohexen ($1/_{20}$ Mol.) in 100 ccm Essigester ozonisiert. Wasserstoff-Aufnahme: 860 ccm = 77 % d. Th. Aus dem rohen Dioxim wurden nach 2-maliger Umkristallisation aus Wasser 3.2 g vom Schmp. 172 $^{\circ}$ erhalten = 47 % d. Th. Bei einem andern Versuch nahm das Ozonid aus $1/_{40}$ Mol. = 2.05 g Cyclohexen (mit 14.81 3.74-proz. Ozon bei $\sim 30^{\circ}$ dargestellt) 513 ccm H₂ auf = 91 % d. Th.

Die Titration mit Hydroxylamin ergab die Anwesenheit von 83 % der theoretisch möglichen Menge Carbonyl-Gruppen (2 Mol.; die Titration erfaßt allerdings auch die Adipinaldehydsäure).

5 g festes polymeres Cyclohexen-Ozonid wurden in 80 ccm reinem Methanol suspendiert und mit 1.5 g Palladium-Katalysator unter 20 Atm. Wasserstoff-Drück in einem Autoklaven 3 Stdn. bei 20 $^{\circ}$, weitere 3 Stdn. bei 40–50 $^{\circ}$ und schließlich kurz bei 90 $^{\circ}$ gerührt. Die Hydrierung des Ozonids

ist vollendet; die nach dem Abtrennen des Katalysators klare Lösung zeigt jedoch nur nach dem Erwärmen mit Säuren Aldehyd-Reaktionen: Sie enthält den Adipindialdehyd als Acetal.

Nach Zugabe von 10 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 10 ccm 2-n. Salzsäure wurde der Alkohol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Bicarbonat neutralisiert. Es krystallisierten 3.3 g Adipindialdehyd-Dioxim aus = 60 % d. Th. Schmp. 183—184° (aus Methanol).

2.545 mg Sbst.: 0.410 ccm N (23.5°, 766 mm).

$C_6H_{12}O_2N_2$. Ber. N 19.44. Gef. N 19.24.

Aus einem gleichen Ansatz erhielt man durch Fraktionierung 2.4 g Adipindialdehyd-tetramethylacetal (Sdp.₁₈ 105—112°), die dann ebenfalls in das Oxim übergeführt wurden.

Pimelindialdehyd: 2.90 g Cyclohepten wurden in 90 ccm Essigester mit 171 3.25-proz. Ozon behandelt. Aufgenommen 444 ccm H₂ = 66 % d. Th. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum durch eine Kolonne abgedampft und der im Rückstand verbleibende Dialdehyd in das Dioxim verwandelt. Erhalten 3.3 g schon ziemlich reines Rohprodukt (etwa 65 % d. Th.). Nach Umkrystallisation aus Methanol Schmp. 153°.

3.392 mg Sbst.: 6.69 mg CO₂, 2.56 mg H₂O.

$C_7H_{14}O_2N_2$. Ber. C 53.20, H 8.61. Gef. C 53.79, H 8.44.

Caprylaldehyd aus Pelargonsäure: Zur Darstellung von 1.1-Diphenyl-nonylen-(I) ließ man Phenyl-magnesiumbromid im Überschuß (4 Mol.) auf Pelargonsäure einwirken und destillierte nach der Zersetzung der Grignard-Verbindung das Reaktionsgemisch im Vak. Bei etwa 180° findet Wasser-Abspaltung statt. Der ungesättigte Kohlenwasserstoff geht bei einer zweiten Destillation zwischen 200—210°, 13 mm, als farbloses Öl über. 11.2 g Diphenyl-nonylen in 100 ccm Essigester wurden mit 4-proz. Ozon bei —30° behandelt. Schon von Beginn an geht etwas Ozon durch, doch kann das Ende der Ozonisation an der plötzlich stärkeren Jod-Ausscheidung in der gegen Schluß erneuerten, nachgeschalteten Kaliumjodid-Lösung erkannt werden. Aufgenommen 640 ccm H₂ = 71 % d. Th. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vak. erhält man nach 2-maliger Fraktionierung 3.5 g (65 % d. Th.) säure-freien Caprylaldehyd zwischen 55—62°, 13 mm.

Das Semicarbazon bildet sich quantitativ und schmilzt entsprechend den Literatur-Angaben bei 101° (aus wäßrigem Methanol).