

344. C. Harries: Ueber Oxydationen mittels Ozon.

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 8. Juni 1903.)

Es ist bekannt, dass schon seit längerer Zeit in der Technik das Ozon als Oxydationsmittel angewendet wird; ich erwähne die fabrikmässige Darstellung des Vanillins (aus Isoeugenol) und ähnlicher Producte, welche in Frankreich¹⁾ mit Erfolg betrieben, und die Bereitung einer löslichen Stärke, welche in grösserem Maassstabe in einigen deutschen Fabriken hergestellt wird. Zu wissenschaftlichen Zwecken ist indessen das Ozon noch wenig als Oxydationsmittel gebraucht worden. Der Hauptgrund dafür liegt wohl darin, dass bis jetzt in den meisten Laboratorien ein geeigneter Apparat zur Darstellung grösserer Mengen Ozon fehlt; denn mit den alten, kleinen Siemens'schen oder Berthelot'schen Röhren gelingt es nicht, den Sauerstoff zum präparativen Arbeiten hinreichend zu ozonisiren.

Ich wurde zur Bearbeitung dieses Gebietes durch meine Studien über Autoxydation geführt, indessen verliefen meine ersten Versuche unter Benutzung der alten Apparate völlig ergebnisslos. Später habe ich mir dann einen grösseren Apparat²⁾, in welchem der Sauerstoff mit Strömen von 5000–6000 Volt Spannung ozonisirt werden kann, angeschafft, und seither sind meine Untersuchungen von Erfolg begleitet gewesen. Ich will hier einige Körper aufführen, deren Oxydation zum Theil genau studirt wurde.

Mesityloxyd. Leitet man in Mesityloxyd unter sehr guter Kühlung ozonisirten Sauerstoff ein, so wird das Ozon begierig verschluckt, und man erhält schliesslich ein dickes, gelbes, stechend riechendes Oel, welches aber nach dem Herausnehmen aus der Kältemischung mit knatterndem Geräusch sich von selbst erhitzt, um dann unter Feuererscheinung mit grosser Energie zu explodiren. Es ist bis jetzt nicht gelungen, diesen Explosiv-Körper genau zu charakterisiren. Er besitzt aber die Eigenschaften der Peroxyde. Ich nehme an, dass in ihm die Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \overset{\text{O}}{\text{C}} \cdot \text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ vorliegt. Für



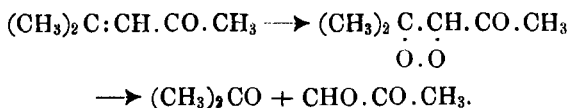
diese Annahme erblicke ich eine Stütze in dem Verhalten des Mesityloxyds bei Gegenwart von Wasser. Leitet man durch über Wasser³⁾

¹⁾ Trillat, Compt. rend. 133, 823 [1901]. Vergl. Otto und Verley D. R.-P. 97620.

²⁾ Von der Firma Siemens & Halske angefertigt, wird allgemein abgegeben.

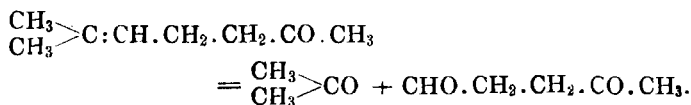
³⁾ Man kann statt Wasser auch Eisessig oder Aceton als Lösungsmittel anwenden.

(10 g) geschichtetes Mesityloxyd (2 g) ohne Kühlung einen langsamen Ozon-Sauerstoffstrom, so verschwindet allmählich nach 1—2 Stunden das Mesityloxyd vollständig. Die Lösung ist farblos und reducirt beim Erwärmen Fehling'sche Flüssigkeit. Durch essigsäures Phenylhydrazin wird ein gelbes Hydrazon abgeschieden, welches durch Waschen mit Alkohol fest wird. Es liess sich als Methylglyoxal-osazon leicht identificiren. Das Mesityloxyd erleidet also an der doppelten Bindung eine Aufspaltung unter Oxydation, wahrscheinlich ist das explosive Peroxyd das Zwischenglied dieser Reaction



Ich mache hierbei gleich auf die merkwürdige Thatsache aufmerksam, welche ich in fast allen bisher untersuchten Fällen beobachtet habe, dass hierbei nur sehr geringe Mengen von Säuren entstehen und die Oxydation bei der Bildung auch noch so empfindlicher Aldehyde stehen bleibt. Das bisher noch nicht in reinem Zustande isolirte Methylglyoxal wird man nach diesem Verfahren rein erhalten können.

Methylheptenon. War diese Interpretation richtig, so musste aus Methylheptenon das Pentanonal gewonnen werden:

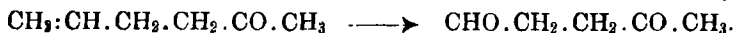


Die Versuchsordnung war dieselbe. 15 g Wasser, 3 g Methylheptenon, Dauer der Oxydation ca. 1 Stunde. Während dieser Zeit ging alles in Lösung, welche absolut farblos blieb. Durch Kaliumcarbonat konnte daraus ein farbloses Oel abgeschieden werden, welches sich identisch erwies mit dem von mir vor 6 Jahren beschriebenen Lävulininaldehyd oder Pentanonal, welchen ich durch Aufspaltung des Sylvans aus Buchentheer gewann. Ich hatte noch von jener Zeit her ein kleines Präparat, mit welchem ich einen genauen Vergleich durchführen konnte¹⁾.

Durch dieses Verfahren ist der Lävulininaldehyd ein leicht zugänglicher Körper geworden, da die Ausbeute recht zufriedenstellend ist.

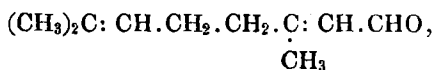
¹⁾ Ich habe damals (diese Berichte 31, 37 [1898]) angegeben, dass das aus dem Pentanonal mit Phenylhydrazin und verdünnten Mineralsäuren erhaltliche Phenylmethylidihydropyridazin bei 196—197° unter Zersetzung schmilzt. Hierbei ist zu bemerken, dass diesmal keine Zersetzung beobachtet werden konnte.

Genau wie Methylheptonen verhält sich auch das Allylaceton¹⁾. Aus Letzterem entsteht ebenfalls ganz glatt der Lävulinaldehyd:



Ob daneben, wie man erwarten sollte, Formaldehyd aus der Methylengruppe gebildet wird, ist noch nicht genau festgestellt worden, aber wahrscheinlich.

Aus diesem Ergebniss ersieht man auch gleich eine weitere Anwendung der Oxydation mit Ozon. Sie kann nämlich als Hilfsmittel zur Bestimmung der Stellung der doppelten Bindung benutzt werden. So liefert z. B. Citral, welches gleichfalls sehr schnell oxydirt wird, nicht, wie man nach der jetzt gebräuchlichen Tiemannschen Formel:



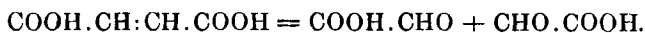
erwarten sollte, das Pentanonal, sondern einen anderen, sehr empfindlichen Dialdehyd oder Ketoaldehyd, daneben sehr wenig Pentanonal.

Die ungesättigten Aldehyde resp. deren Acetale lassen sich nämlich ebenso wie die Ketone oxydiren. Bei gleicher Versuchsanordnung entsteht aus Acroleïnacetal ein Semiacetal des Glyoxals:



3 g davon werden nach ca. 1¹/₂ Stunden oxydirt. Das neue Acetal kann man durch Kaliumcarbonat als farbloses Liquidum von stechend süßlichem Geruch abscheiden, welches Fehling'sche Lösung beim Erwärmen reducirt. Es siedet bei 80–90° unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung, indem es dabei anscheinend in Glyoxal und Alkohol zerfällt. Essigsaures Phenylhydrazin bildet zuerst ein öliges Hydrazon, welches beim Erwärmen auf dem Wasserbade in goldgelben Nadeln erstarrt. Dieselben sind aber durch Abspaltung der Acetalgruppen entstandenes Glyoxalphenylosazon. Diese Verbindung wird noch genauer beschrieben werden.

Von ungesättigten Säuren wurde bisher Maleïnsäure, Fumarsäure-methylester, Zimmtsäure und Oelsäure untersucht. 2 g Maleïnsäure wurden in 10 g Wasser gelöst und 2 Stdn. mit Ozon behandelt. Die Lösung ergab, darnach mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt, 1.4 g chemisch reines Glyoxylsäurephenylhydrazon. Oxalsäure war nicht nachzuweisen. Die Reaction vollzieht sich also wie folgt:



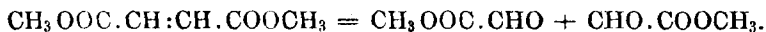
¹⁾ Vergleiche v. Braun und Stechele, diese Berichte 33, 1472 [1900].

2 g Fumarsäuremethylester wurden in 20 ccm Wasser suspendirt und ca. 2 Stdn. mit Ozon behandelt. Nach dieser Zeit waren noch 1.4 g Fumarsäuremethylester unverändert; aus dem wasserklaren Filtrat schied sich auf Zusatz von essigsauerm Phenylhydrazin sofort ein goldgelbes, krystallinisches Phenylhydrazon ab (1 g). Dasselbe lässt sich leicht aus verdünntem Methylalkohol in schönen Nadeln gewinnen und schmilzt dann bei 139°. Da das Phenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters noch nicht bekannt ist, wurde diese Verbindung analysirt.

0.1572 g Sbst.: 0.3507 g CO₂, 0.0838 g H₂O. — 0.1465 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 20.2 ccm N (23°, 761 mm).

C₉H₁₀N₂O₂. Ber. C 60.67, H 5.62, N 15.73.
Gef. » 60.84, » 6.06, » 15.57.

Die Oxydation des Fumarsäureesters mit Ozon, bei welcher die Estergruppe intact erhalten bleibt, verläuft folgendermaassen:



Ebenso wird Zimmtsäure sehr langsam zu Benzaldehyd und Glyoxylsäure oxydirt. Zur präparativen Darstellung der Glyoxylsäure wird man gut die leicht lösliche Maleinsäure benutzen können. Die bei der Oelsäure gewonnenen Resultate sind noch nicht ganz klar.

Auch Alkohole werden oxydirt. Methylalkohol in 50-procentiger, wässriger Lösung liefert Formaldehyd. Weiter habe ich das Glycerin untersucht. Es gelang unschwer, aus der mit Ozon behandelten, wässrigen Lösung durch essigsaueres Phenylhydrazin das bekannte Osazon des Glycerinaldehyds bzw. des Dioxyacetons zu isoliren. Möglicherweise entsteht das Letztere durch Angriff des mittelständigen Kohlenstoffatoms:



Stilben und Wasser liefert langsam aber glatt Benzaldehyd.

Die Methode der Oxydation mit Ozon bietet in manchen Fällen Vorzüge vor dem bisher zur Darstellung von Aldehyden benutzten Verfahren, und man wird mit ihrer Hülfe zu einer Reihe bisher ganz unzugänglicher Aldehyde, besonders Dialdehyde, Ketoaldehyde und Aldehydosäuren, gelangen. Bei der Ausführung der Versuche ist aber grosse Vorsicht am Platze, weil manche Verbindungen beim Behandeln mit Ozon in Folge der intermediären Bildung von Peroxyden heftige Explosionen verursachen.

Hrn. Dr. Wilhelm Antoni danke ich herzlich für seine geschickte Unterstützung.