

128. C. Harries: Ueber die Wirkungsweise des Ozons  
bei der Oxydation.

Ein Beitrag zur Chemie des Sauerstoffs.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 24. Februar 1904.)

In früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass man mittels Ozon verschiedene Gruppen organischer Verbindungen oxydiren kann. Und zwar Alkohole zu Aldehyden, Jodbenzol zu Jodosobenzol, weiter besonders ungesättigte Körper unter Aufspaltung an der doppelten Bindung zu Aldehyden bezw. Ketonen. Letzterer Vorgang erschien geeignet, die Wirkungsweise des Ozons bei der Oxydation klar zu stellen<sup>2)</sup>.

Man muss bei der Einwirkung von Ozon auf ungesättigte Verbindungen zweierlei Reactionen unterscheiden:

I. Directe Einwirkung von Ozon auf die Substanz ohne Lösungsmittel unter Kühlung (oder in nicht dissociirenden Lösungsmitteln).

II. Einwirkung von Ozon auf die Substanz bei Gegenwart von Wasser.

Es hat sich gezeigt, dass die erste Einwirkungsart bei den ungesättigten Körpern, soweit bis jetzt beobachtet wurde, ohne Gasentwicklung zu peroxydartigen Verbindungen führt, während die zweite in vielen Fällen Spaltung an der Stelle der doppelten Bindung zu Aldehyden bezw. Ketonen hervorruft, wobei meistens Wasserstoffsuperoxyd in reichlicher Menge nachweisbar ist.

Die Bildung der peroxydartigen Verbindungen scheint der Spaltung in Aldehyde bezw. Ketone bei Gegenwart eines dissociirenden Lösungsmittels voranzugehen und das Wasserstoffsuperoxyd seine Entstehung dem Zerfall der primären Producte zu verdanken. Die primär gebildeten, peroxydartigen Körper geben an und für sich nicht die Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd; erwärmt man sie aber mit Wasser, so erhält man diese Reaction und die Bildung von Aldehyden ist nachweisbar.

Die einmal entstandenen Primärproducte sind aber verhältnissmässig beständig und lassen sich schwerer spalten, als wie es bei der Einwirkung des Ozons auf die Kohlenwasserstoffe direct bei Gegenwart von Wasser geschieht.

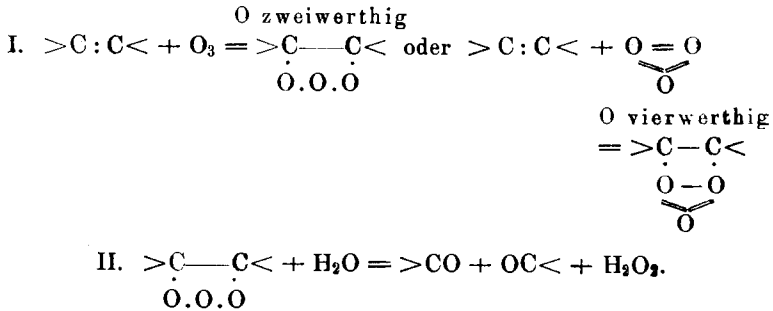
<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 1933, 2998, 3001, 3658 [1903]; 37, 612 [1904]

<sup>2)</sup> In meinem Vortrag am 8. Februar habe ich die theoretische Seite dieser Frage anders als jetzt discutirt. Durch die Entdeckung der Ozonide ist meine Anschauung wesentlich modificirt worden.

Sie bilden dicke, farblose oder hellgrüne Oele von eigenthümlichem erstickendem Geruch; dieselben sind zum Theil furchtbar explosiv, wie beim Mesityloxyd und Acrolein, zum Theil aber nicht, z. B. bei Kohlenwasserstoffen; hier verpuffen sie nur beim Erhitzen auf dem Platinblech wie Schiesspulver, lassen sich aber mitunter im Vacuum unter 10 mm Druck ohne wesentliche Zersetzung destilliren.

Welche Zusammensetzung haben nun die durch Ozon entstehenden Peroxyde? Dieselbe festzustellen, war mit vielen Schwierigkeiten verbunden, weil die Anwesenheit der geringsten Spuren von Wasser die Reindarstellung dieser Substanzen beeinträchtigt. Andererseits ist auch die Analyse der lebhaft verpuffenden Substanzen nicht einfach. Für einige Fälle hat sich aber jetzt genau ermitteln lassen, dass an eine Doppelbindung 3 Atome Sauerstoff addirt werden. Dies gilt sowohl für Körper mit einer wie mit zwei ungesättigten Bindungen. Es lagert sich also das Molekül des Ozons  $O_3$  einfach an. Zum Unterschied von den schon bekannten Peroxyden<sup>1)</sup>, welche von den neuen Körpern in Bezug auf oxydirende Eigenschaften wohl noch übertroffen werden, nenne ich sie Ozonide. Noch nicht ganz klar ist die Einwirkung von Ozon auf ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe; sicher treten aber auch an diese Körper immer mehr Sauerstoffatome heran, als der Bildung von einfachen Peroxyden entsprechen würde.

Nach dem vorhandenen experimentellen Material glaube ich die Wirkungsweise des Ozons auf ungesättigte Verbindungen folgendermaassen formuliren zu können:



Tritt bei Gegenwart von Wasser gleich Spaltung ein, so darf die Gleichung angewendet werden, die ich schon früher aufgestellt habe:

III.  $>C:C< + O_3 + H_2O = >CO + OC< + H_2O_2$ ,  
 sie bedeutet zugleich die Ueberführung des Ozons in Wasserstoffsperoxyd, die bisher nicht bekannt war.

<sup>1)</sup> Engler, Frankenstein, diese Berichte 34, 2933 [1901].

Natürlich kann das entstehende Wasserstoffsperoxyd wieder die Spaltungsproducte weiter oxydiren, z. B. Formaldehyd zu Kohlensäure<sup>1)</sup>, und dann kann es geschehen, dass eines davon und das Wasserstoffsperoxyd selbst auch ganz verschwindet. Bei kleinen Operationen, wenn man Erwärmung vermeidet, ist dies indessen, soweit ich beobachtet habe, meistens nicht der Fall.

Bezüglich der Gleichung III ist noch Folgendes zu bemerken. Es ist möglich, dass weniger Wasser, als die Gleichung verlangt, zur vollständigen Spaltung nöthig ist. Man kann sich denken, dass dieselbe nach Art der katalytischen Reactionen weitergeht, wenn erst durch geringe Mengen von Wasser der Zerfall eingeleitet ist. Dieser Umstand dürfte besonders dann eintreten, wenn eines der Spaltungsproducte durch das entstehende Wasserstoffsperoxyd gleich weiter oxydirt wird, wobei sich natürlich immer wieder das Wasser regenerirt.

Einige Beobachtungen scheinen diese Annahme zu stützen<sup>2)</sup>.

Ob die Ozonide wirklich die oben gegebene Constitution besitzen oder nicht, wird sich später herausstellen; jedenfalls ist sie nicht unwahrscheinlich, da darin der Zerfall zu den Aldehyden und die oxydirenden Wirkungen zum Ausdruck kommen. Die Stabilität der Verbindungen erklärt sich vielleicht aus der fünfgliedrigen, ringförmigen Structur.

Wenn ich die Vorgänge bei der Oxydation durch Ozon und diejenigen bei der Autoxydation mit einander vergleiche, so komme ich zu dem Resultat, dass diese beiden Prozesse von einander verschieden sind, und dass die Annahme nicht zulässig ist, der Autoxydation laufe erst eine Bildung von Ozon voraus, welches dann in statu nascendi einwirke.

Ueber die Ozonerzeuger, welche ich zur Darstellung des Ozons benutzte, wie über die Apparatur, die zur Oxydation der Substanzen selbst angewendet wurde, will ich erst in einer späteren Mittheilung berichten, vorläufig bin ich noch mit der Verbesserung derselben beschäftigt.

<sup>1)</sup> Vergl. Blank, Finkenbeiner, diese Berichte 31, 2979 [1898] und Gersow, diese Berichte 37, 515 [1904].

<sup>2)</sup> Renard (Compt. rend. 120, 1177 [1895]) hat bei der Einwirkung von Ozon auf Benzol das sogenannte Ozobenzol  $C_6H_6O_6$  erhalten. Aus der Bildung einer Verbindung dieser Zusammensetzung geht nicht hervor, wie das Ozon mit dem Benzol reagirt hat, es könnte ein Diozonid  $C_6H_6(O_3)_2$  oder ein Triperoxyd  $C_6H_6(O_2)_3$  sein. Es wäre verständlicher, wenn das Ozobenzol die Formel eines Triozonids  $C_6H_6O_9$  besäße. Renard giebt nichts darüber an, ob bei Berührung des Ozobenzols mit Wasser zunächst Wasserstoffsperoxyd und Aldehyd entstehen.