

129. C. Harries und A. S. de Osa: Ueber Ozonide von einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

[Aus dem I. Berl. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 24. Februar 1904.)

Wie mehrfach erwähnt, bilden sich durch die Behandlung mancher Kohlenwasserstoffe mit Ozon bei peinlichem Abschluss von Feuchtigkeit dicke Oele, die zuerst nach ihren Reactionen als Peroxyde angesprochen wurden. In dieser Hinsicht wurden früher von dem Einen von uns Amylen, Stilben u. a. m. untersucht; es gelang indessen nicht recht, die entstehenden Producte in hinreichender Menge zu isoliren, obschon ihre charakteristischen Eigenschaften anzeigten, dass sie sich in erheblichem Maasse gebildet hatten. Es gelang nun, die primären Oxydationsproducte zu fassen, als wir nicht so flüchtige Kohlenwasserstoffe wie das Amylen, oder so schwer lösliche wie das Stilben, anwendeten, nämlich das Phenylbuten und Homologe.

Oxydation der Phenylbutene mit Ozon.

Wie wir in unserer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> angegeben haben, entsteht ein Phenylbuten bei der Destillation des Phosphates des *1-Phenyl-3-aminobutans*. Wir haben auch schon einige Versuche publicirt, die darauf abzielten, die Stellung der doppelten Bindung durch Oxydation mit Ozon bei Gegenwart von Wasser zu ermitteln. Wir zeigten, dass der Kohlenwasserstoff anscheinend ein Gemisch ist von 1-Phenylbuten-(1) und ein 1-Phenylbuten-(3), da sich die Bildung von Benzaldehyd und von einem anderen Aldehyd, den wir für Hydrozimmtaldehyd hielten, beobachten liess.

Bei Wiederholung der Oxydation mit grösseren Mengen hat sich nun herausgestellt, dass kein Hydrozimmtaldehyd, sondern Phenylacetaldehyd entsteht.

In folgender Weise haben wir dies nachgewiesen.

3 g Phenylbuten wurden auf 6 g Wasser geschichtet und ca. 3 Stunden mit einem langsamen Strom von Ozon behandelt, gleichzeitig wurde Kohlen-säure eingeleitet. Das anfangs oben schwimmende Oel sinkt am Schluss der Operation zu Boden. Mehrere solcher Portionen wurden vereint, das schwere Oel vom Wasser getrennt, mit Wasserdampf destillirt und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Letzteren wird der Rückstand mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vacuum fractionirt. Es wurden zwei Fractionen aufgefangen von 70–80° und 80–110° bei 12–13 mm Druck. Die Hauptmenge soll bei 80–90°. Die erste Fraction bestand hauptsächlich aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3000 [1903]; auf S. 3000 Zeile 10 von unten zu berichtigen: lies 0.0996 statt 0.946 g Sbst.

Benzaldehyd, die zweite aus Phenylacetaldehyd. Zum Nachweis wurde die von 80—90° siedende Portion nach der Vorschrift von Dollfus in das Oxin umgewandelt. Wir erhielten in entsprechender Ausbeute eine aus Petroläther in weissen Spiessen krystallisirende Substanz, welche scharf bei 103° schmilzt (Dollfus, 97—99°).

$C_8H_9NO$ . Ber. N 10.37. Gef. N 10.09.

Hr. August Klages hatte die Freundlichkeit, uns ein Specimen eines Phenylbutens, welches er aus dem Phenylbutadien<sup>1)</sup> durch Reduction gewonnen hatte, zum Vergleich zur Verfügung zu stellen. Hierbei fanden wir, dass bei der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffes reiner Phenylacetaldehyd entsteht; setzt man die Oxydation lange fort, so bildet sich auch etwas Phenylessigsäure. Benzaldehyd war nicht nachzuweisen. Es soll hier auf die Einzelheiten nicht näher eingegangen werden, da die Resultate Hrn. Klages zur Verfügung gestellt worden sind.

Aus diesen Versuchen geht aber hervor, dass die Methode von Klages ein ganz reines 1-Phenylbuten-(2) liefert, während nach der unsrigen ein Gemisch von 1-Phenylbuten-(1) und 1-Phenylbuten-(2) gewonnen wird. Leider ist das Ausgangsmaterial von Klages, das Phenylbutadien, schwer in grösseren Mengen zu erhalten. Das Phenylbuten-(2) von Klages giebt im Gegensatz zu unserem Kohlenwasserstoff kein Nitrosit, es scheint demnach, dass das von uns früher beschriebene Nitrosit, wie wir schon angedeutet haben, thatsächlich dem 1-Phenylbuten-(1) angehört. Es sei noch darauf hingewiesen, dass man wohl keine Methode besitzt, welche wie die Ozonoxydation mit so geringen Mengen Substanz eine solche scharfe Constitutionsbestimmung gestattet.

#### *Ueber 1-Phenylbuten-2-ozonid.*

Im Vorhergehenden ist die Lage der Doppelbindungen im Phenylbuten genau festgestellt worden. Wir haben darauf die Einwirkung von Ozon auf das Phenylbuten bei peinlichem Ausschluss von Wasser studirt.

Hierzu wurde das Phenylbuten, sowohl nach unserer wie nach der Klages'schen Methode gewonnen, zuerst sorgfältig über Natrium destillirt und dann unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure<sup>2)</sup> mit völlig trockenem Ozon bei starker Kühlung durch Eis-Kochsalz behandelt. Hierbei entsteht ein dicker, farbloser Syrup — 2 g Kohlenwasserstoff brauchen etwa 2 $\frac{1}{2}$  Stunden Ozon-Behandlung —, wel-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2649 [1902].

<sup>2)</sup> Das Einleiten von Kohlensäure hat den Zweck, Explosionen zu vermeiden; hierüber soll später berichtet werden.

ches unangenehm erstickend riecht und, auf Platinblech erhitzt, verpufft. Mit concentrirter Schwefelsäure betupft, zersetzt er sich unter Verkohlung explosionsartig, dabei tritt Geruch nach Ozon auf. Der Körper ist in Alkohol-Aether leicht, in Wasser nicht löslich, scheint sich aber in Berührung mit Alkohol und Aether zu verändern. Er setzt aus Jodkalium Jod in Freiheit, färbt fuchsinschweflige Säure, entfärbt Indigolösung. Er giebt an und für sich nicht die Reaction auf Wasserstoffsperoxyd; wird er aber mit Wasser erwärmt, so bildet sich Wasserstoffsperoxyd, welches man nach bekannten Reactionen nachweisen kann. Ausserdem lässt sich constatiren, dass beim Erwärmen mit Wasser Spaltung unter Bildung von Aldehyd auftritt.

Zur Analyse haben wir den Syrup ca. 24 Stunden im Vacuumexsiccator getrocknet.

0.1543 g Sbst.: 0.3751 g CO<sub>2</sub>, 0.0890 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 66.67, H 6.67.

Gef. » 66.30, » 6.45.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.17. Gef. H 7.31.

Beim Destilliren von kleinen Portionen im Vacuum unter 11—12 mm Druck schäumt der Syrup stark auf und geht zwischen 80° und 100° als ein Liquidum über, dessen Consistenz dünnflüssiger als diejenige des Syrups ist. Die Analyse des Destillates zeigte aber, dass in der procentischen Zusammensetzung kein wesentlicher Unterschied vorhanden war.

0.1351 g Sbst.: 0.3347 g CO<sub>2</sub>, 0.0764 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 66.67, H 6.67.

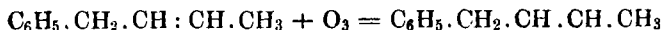
Gef. » 67.57, » 6.34.

Molekulargewichtsbestimmung des destillirten Körpers nach der Gefriermethode: 0.2956 g Sbst.: Benzol 24.55 g, Depr. 0.374.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Mol. Ber. 180. Gef. 161.

Weiteres über die physikalischen Eigenschaften dieses Productes soll später berichtet werden.

Die Constitution des Ozonids, welches durch Oxydation des Klages'schen 1-Phenylbutens (2) entsteht, ist nach unserer Annahme die folgende:



*1-Phenyl-3-methyl-buten-(2)-ozonid.*

Nach derselben Methode ist unter Ausschluss von Feuchtigkeit der Kohlenwasserstoff  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix}$ , welchen wir ebenfalls von Aug. Klages erhalten haben, oxydirt worden. Er ergab dabei ebenfalls ein farbloses, zähflüssiges Oel, dessen Eigenschaften denjenigen des Ersteren vollständig gleichen.

0.1599 g Subst.: 0.414 g  $CO_2$ , 0.1037 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{14}O_3$ . Ber. C 68.0, H 7.2.

Gef. » 70.6, » 7.2.

$C_{11}H_{14}O_2$ . Ber. C 74.11. Gef. H 7.92.

Die Resultate der Untersuchung über die Einwirkung des Ozons auf den Kohlenwasserstoff  $C_{11}H_{14}$  bei Gegenwart von Wasser sind Hrn. Klages zur Verfügung gestellt worden.

**130. C. Harries und Richard Weil:**  
**Ueber 2.6-Dimethyl-heptadiën-2.5-diozonid.**

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 24. Februar 1904.)

*I. Synthese des 2.6-Dimethyl-heptadiëns-(2.5).*

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche, das Verhalten eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs mit zwei doppelten Bindungen gegenüber Ozon zu studiren, stellten wir uns das Dimethylheptadiën nach dem Grignard'schen Verfahren dar. Durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Methylheptenon entsteht das *2.6-Dimethylhepten-(2)-ol-(6)*:  
 $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \quad \triangleright \quad (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ .  
 Dieser tertiäre Alkohol liefert mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure ein Dibromid, welches nach der von A. Klages<sup>1)</sup> empfohlenen Methode durch Pyridin in das Dimethylheptadiën umgewandelt wird.

*2.6-Dimethyl-hepten-(2)-ol-(6).*

5 g Magnesiumband werden mit 120 g absol. Aether übergossen, worauf 30.3 g Methyljodid zugegeben werden. Wenn die Reaction vorüber ist, erwärmt man 1 Stunde auf dem Wasserbade und fügt 20 g Methylheptenon hinzu. Nach einhalbstündigem Erwärmen giesst man das Ganze vorsichtig auf 120 g 50-procentiger Essigsäure, nimmt mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2649 [1902].