

445. **E. Molinari und E. Soncini: Constitution der Oelsäure und Einwirkung von Ozon auf Fette.**

(Eingegangen am 12. Juli 1905.)

Schon am 21. März 1903 berichtete der Eine von uns¹⁾, dass er die Einwirkung von Ozon auf verschiedene Oele und ihre Bestandtheile studire, um die wichtige Erscheinung des Trocknens zu erklären.

Die Priorität und die Unabhängigkeit unserer Arbeiten von denen von Harries — welcher durch Ozon die Zusammensetzung des Kautschuks und die Constitution von vielen anderen wichtigeren organischen Verbindungen feststellte — geht aus unseren weiteren Mittheilungen hervor²⁾.

Einwirkung von Ozon auf Leinöl und seine ungesättigten Fettsäuren

Hazura behauptete, dass im Leinöl ca. 85 pCt. Glyceride ungesättigter Säuren, und zwar der Oelsäure, der Linolsäure ($C_{18}H_{32}O_2$), der Linolen- und Isolinolen-Säure ($C_{18}H_{30}O_2$), enthalten seien.

Reformatzky³⁾ wie auch Hannay⁴⁾ hingegen haben die beiden letzten Säuren im Leinöl nicht gefunden.

Es hält schwer, heute im Handel reines Leinöl zu finden; wir haben daher für unsere Versuche Oel aus dem Leinsamen pressen lassen und erhielten durch Verarbeitung dieses reinen Oeles, nach einem von den üblichen etwas abweichenden Verfahren, die ungesättigten Säuren. Die Mischung dieser Säuren gab eine Durchschnitts-Jodzahl von 192. Wenn die Mischung nur Linolsäure enthalten hätte (mit 2 Doppelbindungen), so wäre die Jodzahl höchstens 181 gewesen, wahrscheinlich auch weniger, weil diese Säuren sich an der Luft leicht oxydiren und auch immer etwas Oelsäure enthalten, deren Jodzahl noch niedriger ist. Wenn wir also für unsere Mischung die Jodzahl 192 gefunden haben, so können wir mit Sicherheit, Reformatzky's Ansicht entgegen, behaupten, dass in den Säuren des Leinöls auch ungesättigte Säuren mit dreifacher Bindung enthalten sind, deren Jodzahl 270 ist.

Dieses Resultat war übrigens auch vorauszusehen, weil frisches Leinöl bisweilen eine Jodzahl zeigt, die höher ist als 180.

¹⁾ E. Molinari, *Annuario della Società Chimica di Milano* 1903, S. 157.

²⁾ Sitzungen der Chemischen Gesellschaft zu Mailand vom 1. April und 10. Juni 1905 und 10. Februar 1906.

³⁾ *Journ. für prakt. Chem.* [2] 41, 529.

⁴⁾ *Chemiker-Zeitung* 1904, 361 und 1905, 653.

Alle Einzelheiten dieser Versuche theilten wir der Chemischen Gesellschaft zu Mailand mit¹⁾.

Die aus dem Leinöl erhaltenen gesättigten Fettsäuren binden kein Ozon, während die ungesättigten Ozon quantitativ aufnehmen. Das gebundene Ozon steht im Verhältniss zur Anzahl der Doppelbindungen, und es war daher interessant, die verschiedenen Oele wie auch ihre einzelnen Componenten bei der Einwirkung des Ozons zu studiren.

Wenn bei Einwirkung von Ozon die Substanz sehr dickflüssig wird, so ist ein Lösungsmittel nöthig, und zwar kann man sich zu diesem Zwecke der Essigsäure bedienen, welche vorher mit dem Oel gewogen wurde, während die von dem Gasstrom mitgerissene Essigsäure im Liebig'schen Kugelapparat durch Natronlauge gebunden wird. Die Gesamt-Gewichtszunahme repräsentirt die Ozonaufnahme des Oeles. Wir haben dann auch Versuche mit den hochsiedenden Bestandtheilen des Petroleums, das vorher mit Ozon gesättigt worden war, gemacht. Die Anwendung des Liebig'schen Kugelapparates fiel in diesem Falle fort.

Ein gutes Lösungsmittel für verschiedene Substanzen ist auch Hexan (aus Petroleum), welches sich nach stattgehabter Reaction leicht durch den Ozonstrom vollständig eliminiren lässt. Die letzten Spuren von Hexan werden im Vacuum auf eingefetteten Schalen fixirt.

Ozonzahlen der Oele: Wir haben Ozon auf Lein-, Mais-, Ricinus-, Oliven-, Rüb-Oel u. s. w. einwirken lassen und haben gefunden, dass sämmtliche in kleinerer oder grösserer Menge, wie dies ja auch bei Jod der Fall ist, Ozon aufgenommen hatten. Man kann auf diese Weise eine neue Constante für jedes Oel bestimmen, und die Kenntniss dieser Constante ermöglicht die praktische Unterscheidung der verschiedenen Oelsorten.

Das von uns verwendete Leinöl hat die Jodzahl 171. Wenn zwei Atome Jod einem Molekül Ozon entsprechen, so ist die theoretische Ozonzahl 32.3; bei unseren Versuchen haben wir als Ozonzahl 30 gefunden.

Neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Ozon: In Anbetracht der schwankenden und sich manchmal widersprechenden Resultate, die man nach den verschiedenen, bisher gebräuchlichen Ozonbestimmungsmethoden erhält, und da ferner die wirklich genauen Methoden, für die Analyse von Hunderten von Litern von ozonisirtem Gas, wie dies heute bei der industriellen Verwendung des Ozons gefordert wird, sehr wenig praktisch sind, schien es uns interessant, ein neues Verfahren auszuarbeiten, welches es ermöglicht, schnell und auf einfache Weise grosse Mengen Ozon quantitativ zu bestimmen.

¹⁾ Annuario della Società Chimica di Milano 11, 81.

Man verwendet als Ozonabsorptionsmittel gewöhnliches Olein, das die Eigenschaft hat, ohne irgend ein Lösungsmittel, grosse Mengen von Ozon aufzunehmen. Die Gewichtszunahme entspricht den absorbierten Ozonmengen¹⁾.

Einwirkung von Ozon auf Oelsäure.

Wir untersuchten so im Speciellen die Oelsäure und Linolsäure²⁾. Die erhaltenen Resultate gestatteten auch die Bestimmung der bis dahin noch immer zweifelhaften Constitution dieser Substanzen.

Die von uns verwendete reine Oelsäure gab bei der Analyse die folgenden Resultate:

0.2460 g Sbst.: 0.6903 g CO₂, 0.2604 g H₂O.

C₁₈H₃₄O₂. Ber. C 76.52, H 12.14, Jodzahl 90.

Gef. » 76.50, » 11.90, » 90.03.

10.015 g Oelsäure, in Essigsäure gelöst, werden der Einwirkung ozonisirter Luft ausgesetzt, wobei wir eine Gewichtszunahme von 1.700 g constatirten; d. h. also ein Molekül Oelsäure hat genau ein Molekül Ozon (O₃) absorbiert. — Wir wiederholten unseren Versuch mit 55.6 g Oelsäure ohne Anwendung eines Lösungsmittels; um die Verdickung des Oeles zu vermeiden, tauchten wir gegen Ende der Operation den Apparat in lauwarmes Wasser (40°). Wir beobachteten eine Gewichtszunahme von 9.20 g, während wir theoretisch 9.49 g hätten erhalten müssen.

Dieses neue Product, welchem wir, nach dem Beispiele von Schönbein und Harries, den Namen Oelsäure-ozonid gaben, ist eine dickflüssige, fast farblose, durchsichtige Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und kein Jod aufnimmt. Bis 80—90° ist das Product beständig, zersetzt sich aber bei höherer Temperatur.

Die Analyse des nicht weiter gereinigten Productes ergab folgende Zahlen:

0.2178 g Sbst.: 0.5040 g CO₂, 0.1988 g H₂O.

C₁₈H₃₄O₅. Ber. C 65.40, H 10.35.

Gef. » 63.60, » 10.30.

Die kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichtes in Essigsäurelösung ergab 330 und 370; berechnet für C₁₈H₃₄O₅ 330.

¹⁾ P. Fenaroli hat die Ozonzahl einer Reihe von Oelen und die Gewichtsbestimmung von Ozon nach dieser Methode controllirt. Die Resultate, welche unsere Voraussetzungen bestätigen, sind an anderem Orte veröffentlicht worden. International. chem. Congress zu Rom.

²⁾ Mit anderen Assistenten habe ich eine Reihe von Untersuchungen über Ricinusölsäure, Cholesterin (und Wollfett), Stearolsäure u. s. w. begonnen. Die Resultate werde ich später mittheilen.
E. Molinari.

Das Ozonid der Oelsäure hat eine nur äusserst schwach reducirende Wirkung auf die Fehling'sche Lösung. Wir haben keine Ozonidsalze erhalten, weil sich das Ozonid sehr leicht in Gegenwart von Alkalien im Wasser, zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur, zersetzt.

Um die Constitution dieses Ozonids, beziehungsweise die der Oelsäure, zu bestimmen, haben wir deren Zersetzungsproducte studirt. Sie sind viel zahlreicher, als wir zuerst angenommen hatten, auch machte uns die Trennung derselben viele Schwierigkeiten.

1. Zersetzung des Ozonids auf trockenem Wege. Wenn man Ozonid tropfenweise in einen Fractionirkolben fallen lässt und es bei 120° im Vacuum destillirt, so sieht man eine Gasentwicklung, und in der Vorlage sammelt sich eine kleine Menge eines leicht beweglichen Oeles. Im Fractionirkolben bleibt eine dickflüssige Masse zurück, die in der Kälte fettige Consistenz annimmt. Die während der Zersetzung aufgefangenen Gase (ca. 5 pCt. des Ozonids) bestehen zu 7 pCt. aus Kohlensäure, 71 pCt. Kohlenoxyd, 16.5 pCt. Methan und 5.4 pCt. Wasserstoff. Bei vorsichtigem Arbeiten steigt das Kohlenoxyd bis auf 88 pCt., während die Kohlensäure abnimmt und auf 2.7 pCt. fällt. Diese Gasbildung entspricht sicher einer Nebenreaction.

Wenn man die oben erwähnte, fast feste Masse, die im Destillirkolben zurückgeblieben ist, bis auf 150° im Vacuum erhitzt, so erhält man ein leicht bewegliches Oel (a), das saure Reaction zeigt; im Destillirkolben selbst bleibt ein dickflüssiges Oel, das in der Kälte weiss und fest wird.

Das bei der Destillation erhaltene Oel (a) löst sich fast vollständig in Alkalien auf; eine sehr geringe unverseifbare Menge bleibt aber als Emulsion in der Lösung. Sie kann mit Aether extrahirt werden und bildet eine farblose Flüssigkeit von scharfem, sehr angenehmem Geruch, deren Siedepunkt sich um 190° bewegt. Wir behalten uns vor, diese Substanz später, wenn wir eine genügende Menge davon gesammelt haben werden, näher zu studiren. Sie scheint uns das Product einer Nebenreaction und wahrscheinlich von der Bildung der oben erwähnten Gase abhängig zu sein. Wir beobachteten jedoch, dass diese riechende Substanz sich in grösserer Menge bildet, wenn man das Ozonid bei einer höheren Temperatur als 120° zersetzt.

Nachdem wir so dieses Product von dem verseiften Oel (a) getrennt hatten, wurde die Säure dieses Letzteren in Freiheit gesetzt. Wir erhielten eine fast farblose Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck auch trotz wiederholter Destillation zwischen 230—240° schwankte; es handelt sich also nicht um ein reines Product; aus der Analyse des Calciumsalzes kann man jedoch schliessen, dass man es

mit einer einbasischen Säure zu thun hat, welche eine Molekulargrösse von 130 zeigt.

Das oben erwähnte, im ersten Destillirkolben zurückgebliebene Product (b) ist eine Mischung von verschiedenen Säuren. Man erhält in der That ein in Wasser lösliches und ein unlösliches Calciumsalz. Trotz wiederholter fractionirter Destillation im Vacuum konnten wir diese Säuren nicht von einander trennen.

2. Zersetzung auf nassem Wege. Das Ozonid zersetzt sich in der Kälte langsam, bei höherer Temperatur in Gegenwart von Wasser schneller und noch besser in Aetznatronlösung. Die Gasentwicklung ist viel geringer als bei der Zersetzung auf trockenem Wege, ebenso bildet sich auch weniger riechende unverseifbare Substanz.

Nach einer Reihe der verschiedensten Versuche konnten wir feststellen, dass sich bei der Zersetzung des Ozonids der Oelsäure fünf Producte bilden, und zwar die schon mehrfach erwähnte riechende Substanz und vier verschiedene Fettsäuren. Wenn wir im Anfang bei der Trennung der Zersetzungsproducte auf Schwierigkeiten gestossen waren, so war dies wohl darauf zurückzuführen, dass zwei der Säuren ein in Wasser lösliches und zwei ein in Wasser unlösliches Calciumsalz geben. Nachdem wir aber einmal diese Thatsachen mit Sicherheit erkannt hatten, gelang es uns, eine vollkommene Trennungsmethode zu finden.

Wir zersetzten das Ozonid auf nassem Wege mit Alkalien bei Kochhitze und destillirten dann eine halbe Stunde lang im Wasserdampfstrom. Dabei ging die oben erwähnte, nicht verseifbare, riechende Substanz über. Die zurückbleibende Masse wurde mit Salzsäure angesäuert und die Destillation im Wasserdampfstrom ca. 2 Stunden fortgesetzt. Es destillirt eine ölige, farblose Säure, die auf dem Wasser schwimmt. Der Siedepunkt dieser Säure ist $252 - 254^{\circ}$, und die Analyse gab uns folgende Zahlen:

0.2104 g Sbst.: 0.5222 g CO_2 , 0.2178 g H_2O . — 0.2700 g Sbst.: 0.6704 g CO_2 , 0.2764 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 68.35, H 11.39.

Gef. » 67.72, 67.73, » 11.50, 11.46.

Das auf kryoskopischem Wege in Essigsäure erhaltene Molekulargewicht war 130 (theoretisch 158) und schon oben haben wir darauf hingewiesen, dass das Calciumsalz auf eine einbasische Säure schliessen lässt. Es kann daher keinem Zweifel unterliegen, dass diese Substanz normale Nonylsäure ist.

Im Destillirkolben bleibt, nachdem man alle Nonylsäure mit Wasserdampf ausgetrieben hat, ein dunkelfarbiges Oel, welches auf der wässrigen Flüssigkeit schwimmt, und von der man es, solange es noch warm ist, mit Hilfe eines Scheidetrichters trennt. Man wäscht dann das

Oel noch 3–4 Mal mit fast kochendem Wasser. Die wässrige, abgetrennte Flüssigkeit, so wie alle Waschwässer scheiden in der Kälte eine Säure in Form von glänzenden Blättchen aus, die in heissem Wasser leicht löslich sind. Aus Benzol erhält man sie rein als weisse Kryställchen, welche bei 106° schmelzen und bei den Analysen folgende Resultate geben:

0.1801 g Sbst.: 0.3804 g CO_2 , 0.1382 g H_2O . — 0.1766 g Sbst.: 0.3734 g CO_2 , 0.1380 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 57.44, H 8.51.
Gef. » 57.60, 57.66, » 8.58, 8.70.

Das Molekulargewicht aus der Siedepunktserhöhung des Benzols war 177 und 205 (theoretisch für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2 = 188$). Die Substanz bildet ein lösliches Calciumsalz und deutet auf eine zweiwerthige Säure hin. Wir haben es also mit Azelaänsäure zu thun.

Die ölige Substanz, von welcher wir die Azelaänsäure mit warmem Wasser ganz getrennt haben, ist eine Mischung von zwei Fettsäuren, welche man durch Destillation im Vacuum nicht von einander trennen kann, welche sich aber als Calciumsalz in der Wärme leicht trennen lassen. Eins dieser Calciumsalze ist sehr leicht, sowohl im warmen wie auch im kalten Wasser, löslich, das andere ist im warmen Wasser vollständig unlöslich.

Wenn man die beiden Säuren aus den Calciumsalzen freigemacht hat, so kann man sie mit Petroleumhexan weiter reinigen, weil dieses, auch in der Kälte, die Säure des unlöslichen Calciumsalzes löst, ohne auf die andere einzuwirken. Um ganz sicher zu gehen, haben wir die Säuren noch weiter dadurch gereinigt, dass wir in der Wärme wieder die entsprechenden Calciumsalze herstellten. So konnten wir endlich die ganz reinen Säuren frei machen.

Die Säure, die das lösliche Calciumsalz giebt, bildet ein unlösliches Eisensalz. Sie ist ein dickflüssiges, durchscheinendes, braunes Oel, dass sich bei der Destillation im Vacuum zersetzt und bei der Analyse folgende Zahlen giebt.

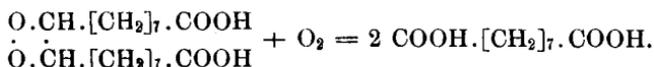
0.2462 g Sbst.: 0.5690 g CO_2 , 0.2022 g H_2O . — 0.2422 g Sbst.: 0.5558 g CO_2 , 0.2180 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_6$. Ber. C 62.78, H 9.30.
Gef. » 63.00, 62.62, » 9.13, 10.0.

Das Molekulargewicht aus der Siedepunktserhöhung des Benzols war 400 und 360 (theoretisch für $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_6 = 344$). Mit Aetznatron titirt, verhält sie sich wie eine zweibasische Säure.

Endlich haben wir die Säure studirt, welche das unlösliche Calciumsalz giebt. Sie ist eine feste, teigige Substanz, welche ungefähr bei 37° schmilzt. Sie ist weiss mit leichtem Gelbstich und destillirt als eine weisse Masse im Vacuum unverändert bei ungefähr 225° . Bei der Analyse erhielten wir folgende Zahlen:

uns oben angegebene Constitutionsformel hat, weil sie sich mit Kaliumpermanganat in alkoholischer Lösung, auch in der Kälte schon, sofort und zwar quantitativ in Azelaänsäure nach folgender Gleichung, umsetzt:



Mit der Feststellung der Constitution der übrigen drei Säuren (Nonylsäure, Azelaänsäure und Säure A) ist auch bewiesen, dass die Säure B ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) nur obige Constitution haben kann; und dass sie in der That eine Hydroxylgruppe enthält, ergibt sich auch aus der Thatsache, dass man, wenn man die Säure in alkoholischer Lösung titrirt oder sie mit Alkalilösung sättigt, ein lösliches Natriumsalz erhält, wenn die hinzugefügte Soda genau aber auch nur der Carboxylgruppe entspricht. Fügt man aber einen Ueberschuss von Aetznatron hinzu, so bildet sich eine weisse, in kalter Alkalilösung unlösliche Verbindung, die sich aber bei grossem Ueberschuss von Wasser, oder in der Hitze, löst.

Es ist klar, dass in diesem Fall die Hydroxylgruppe in der zweiten Phase an der Reaction theilnimmt. Diese Säure B widersteht, wie man übrigens auch voraussehen konnte, der Oxydation mit Kaliumpermanganat; man kann sogar dieses Oxydationsmittel dazu verwenden, die Säure B von beigemischter Säure A zu reinigen, weil letztere sich rasch in Azelaänsäure umsetzt, die in heissem Wasser löslich und daher leicht zu entfernen ist. Wir glauben, dass jetzt praktisch die Normal-Nonylsäure und die Azelaänsäure sich vortheilhaft in reinem Zustande nach dem von uns beschriebenen Ozonidverfahren herstellen lassen, und zwar würde man dabei von der gewöhnlichen käuflichen Oelsäure (Olein) ausgehen.

Ueber die genaue Constitution der Oelsäure herrschten immer sich widersprechende Ansichten, weil sich ihre Zersetzungsproducte in der verschiedensten Art und Weise ableiten lassen. So hat man lange Zeit hindurch allgemein angenommen, dass die doppelte Bindung im Molekül gegen das Ende der Normalkette hin zu suchen sei, weil man nach dem Verfahren von Varrentrapp Oelsäure durch einfaches Verschmelzen mit Alkali in Palmitinsäure und Essigsäure zerlegen kann. Als man später constatirte, dass beim Schmelzen mit Aetznatron häufig eine Verschiebung der Stellung der doppelten Bindung vor sich geht, begann man die obige Constitution in Zweifel zu ziehen, da sich bei den verschiedenen Oxydations- und Destillations-Verfahren eine Reihe der verschiedensten Säuren, wie z. B. Adipinsäure ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$), Essigsäure, Caprylsäure, Sebacinsäure ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$), Nonylsäure, Azelaänsäure, Korksäure ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$) u. s. w. bilden.

Wenn man aber nicht annimmt, dass sich die doppelte Bindung am Ende der Kette vorfindet, so ist es nicht leicht zu entscheiden, ob sie am Atom C₆ oder C₇ oder C₈ oder C₉ zu suchen ist. Albitzky¹⁾ kommt in der That zu der Folgerung, dass man im allgemeinen aus den Oxydationsproducten der Oelsäure nicht auf die Constitution derselben schliessen darf. Und obgleich Baruch²⁾ die doppelte Bindung in der Mitte des Moleküls annahm, weil er Stearolsäure (mit dreifacher Bindung) aus Oelsäure erhielt, so ist auch bis heute eine befriedigende Erklärung der Constitution noch nicht gegeben, denn Saytzeff³⁾ und auch Lewkowitsch⁴⁾ glauben jetzt wieder den Beweis erbracht zu haben, dass sich die doppelte Bindung am Ende der Kette befindet.

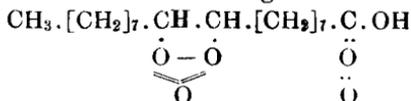
Die Bildung und die Zersetzung des Oelsäureozonids lassen keinen Zweifel darüber aufkommen, dass sich die doppelte Bindung zwischen den Atomen C₉ und C₁₀ befindet, da die von uns erwähnten Reactionen quantitativ sind und nur in einer Richtung stattfinden und keine zur gänzlichen Zerstörung des Moleküls der von uns studirten Substanzen führt.

Nachdem wir schon im Juni 1905⁵⁾, als unsere Versuche noch nicht abgeschlossen waren, zu der Schlussfolgerung gekommen waren, dass die doppelte Bindung auf keinen Fall an den Enden der Kette sein könnte, nahm Harries⁶⁾ später eine Constitutionsformel der Oelsäure mit mittelständiger Doppelbindung an.

Als uns die Veröffentlichung der Harries'schen Versuche bekannt wurde, haben wir sofort von der vorliegenden Arbeit in einer eingehenden Beschreibung der Chemischen Gesellschaft zu Mailand Mittheilung gemacht (10. Februar 1906).

Die Harries'schen Experimental Resultate, wie auch die Erklärung der Bildung und der Zersetzung des Oelsäureozonids stimmen nicht mit den unseren überein.

Nach Harries⁷⁾ addirt Oelsäure, sowie auch alle Aldehyde, Ketone und Säure, welche Doppelbindungen enthalten, bei der Einwirkung von Ozon nicht 3 Atome Sauerstoff sondern 4 Atome, und er kommt für das Oelsäureozonid auf folgende sonderbare Constitution:



¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 1903, 289 und 357.

²⁾ Diese Berichte 27, 172 [1894]. ³⁾ Diese Berichte 27, Ref. 577 [1894].

⁴⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 1897, 391.

⁵⁾ Annali della Soc. chim. di Milano: 12, 27, Sitzung vom 10. Juni 1905.

⁶⁾ Ann. d. Chem. 343, 311 (Januarheft 1906).

⁷⁾ Diese Berichte 38, 1630 [1905]; Ann. d. Chem. 343, 320.

Dieses Ozonid zersetzt sich nach Harries, unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser, in ein Molekül normalen Nonylaldehyd und ein Molekül Halbaldehyd der Azelaänsäure, unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffsperoxyd, also: $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CHO} + \text{COOH} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CHO} + 2 \text{H}_2\text{O}_2$. Die Aldehyde gehen nach Harries, bei der Oxydation an der Luft, leicht in die entsprechenden Säuren über.

Mit unseren Versuchen haben wir in unzweifelhafter Weise bewiesen, dass Oelsäure quantitativ ein Molekül Ozon aufnimmt (O_3), und bei der Zersetzung des Ozonids haben wir nie eine merkliche Aldehydreaction beobachten können, ebensowenig eine Wasserstoffsperoxydreaction. Bei der Zersetzung des Ozonids ist ja die Gegenwart von Wasser garnicht nothwendig; wir haben dieselben Reactionproducte erhalten bei der Zersetzung des Ozonids auf nassem wie auch auf trockenem Wege.

Die beiden Säuren A und B, die doch den grössten Theil der Zersetzungsproducte des Ozonids bilden wie auch die riechende Substanz (welche ebenfalls die Fehling'sche Lösung nicht reducirt), sind Harries vollkommen entgangen.

Die Reduction, welche Harries beobachtet hat, kommt unserer Säure A zu, welche Ferricyankaliumlösung unter Bildung von Azelaänsäure reducirt, nicht aber Bichromatlösung oxydirt, wie dies der Fall bei Wasserstoffsperoxyd ist.

Bei der Einwirkung von Ozon auf Linolsäure haben wir auch sehr interessante Resultate erhalten. Wir werden bald hierüber berichten.

Laboratorio della Societa d'Incoraggiamenti d'Arti e Mestieri in Milano.

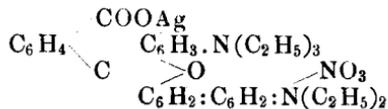
446. E. Noelting und K. Dziewonski: Zur Kenntniss der Rhodamine.

[Zweite Mittheilung¹⁾.]

(Eingegangen am 30. Juli 1906.)

Rhodamin-Silbernitratsalze.

Tetraäthylrhodamin-silbernitrat,



Lässt man äquimolekulare Mengen von Tetraäthylrhodaminbase und Silbernitrat in alkoholischer Lösung auf einander reagiren, so

¹⁾ Vergl. diese Berichte 38, 3516 [1905].