

Die Parallelversuche mit dem Pyrophosphorsäureester beweisen, dass die angewandten Lösungsmittel bei Molekulargewichtsbestimmungen von Estern sich normal verhalten. Die von der Theorie etwas abweichenden Werthe bei diesen Versuchen sind wohl ebenso wie die theilweise nicht gut stimmenden Analysenzahlen auf Verunreinigungen der Stoffe zurückzuführen, da, wie erwähnt, dieselben nicht durch Destillation gereinigt werden konnten.

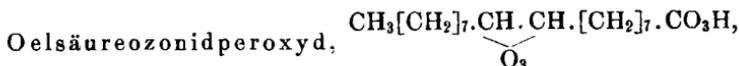
Wissensch.-chemisches Laboratorium Berlin N., 1. August 1906.

463. C. Harries und Carl Thieme: Ueber das Ozonid der Oelsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 8. August 1906.)

Wir haben gezeigt¹⁾, dass sich die Oelsäure, wenn man sie in Chloroform aufnimmt und mit Ozon behandelt, in einen dicken Syrup überführen lässt, der nach den Resultaten der Analyse durch Anlagerung von 4 Atomen Sauerstoff an die Elemente der Oelsäure entstanden ist. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Erfahrungen, die bei anderen ungesättigten, sauerstoffhaltigen Verbindungen mit Carbonyl gemacht worden sind. Wäscht man nun diesen Syrup mit Wasser und Natriumbicarbonat und trocknet das mit Aether isolirte Product, so erhält man jetzt ein Liquidum, welches dünnflüssiger ist. Dasselbe liefert bei der Elementaranalyse Zahlen, die erheblich von den früher gefundenen abweichen, indem sie nunmehr ganz genau auf die Anlagerung von einem Molekül Ozon an die Elemente der Oelsäure hinweisen. Man erhält also ein normales Ozonid. Bei dem Waschen mit Wasser und Bicarbonat wird das vierte Sauerstoffatom herausgenommen und in Wasserstoffsperoxyd übergeführt: die Waschwässer reagiren stark auf Wasserstoffsperoxyd. Denselben Körper kann man direct gewinnen, wenn man die Oelsäure in Eisessig ozonisiert, dann mit Wasser verdünnt und mit Bicarbonat neutralisirt. Wir nennen jetzt das Ozonid mit 4 Atomen Sauerstoff Oelsäureozonidperoxyd, das andere mit drei Atomen Sauerstoff *norm.* Oelsäureozonid.



entsteht quantitativ nach der früher beschriebenen Methode. Durch Auflösen in Essigester und Fällen mit Petroläther gereinigt, ist es

¹⁾ Ann. d. Chem. 343, 318 [1906].

ein wasserklares, beinahe glasiges Product, welches nur schwach auf dem Platinblech verpufft. Mit geringen Mengen Wasser zersetzt es sich beim Stehen allmählich unter Abscheidung von fester Azelaänsäure. Präparate, die mit nicht genügender Sorgfalt vor dem Einleiten des Ozons getrocknet waren, sind durch auskrystallisirte Azelaänsäure getrübt.

0.1324 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.3022 g CO₂, 0.1146 g H₂O.

C₁₈H₃₄O₆. Ber. C 62.43, H 9.90.

Gef. » 62.25, » 9.68.

Mol.-Gew. 0.4079 g Sbst.: 25 g Eisessig, Δ 0.29.

Mol.-Gew. Ber. 346. Gef. 219.

Das *norm.* Oelsäureozonid¹⁾, $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \underset{\text{O}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$,

ist ein farbloses, dickflüssiges Oel, welches ebenfalls nur schwach auf Platin verpufft. Dasselbe verhält sich ganz ähnlich wie das erstere Product, geringe Spuren von Feuchtigkeit verursachen Zersetzung unter Abscheidung von fester Azelaänsäure. Die Ausbeute an diesem Körper nach dem vorher beschriebenen Verfahren ist wechselnd; bisweilen gelingt es, denselben in sehr guter Ausbeute zu erhalten; mitunter lässt sich aber die Spaltung in Azelaänsäure und Nonylaldehyd bezw. Nonylsäure beim Waschen des Oelsäureozonidperoxyds nicht aufhalten und man gewinnt nur Spuren davon.

I. 0.1332 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.3166 g CO₂, 0.1298 g H₂O. —

II. 0.1351 g Sbst.: 0.3214 g CO₂, 0.1279 g H₂O.

C₁₈H₃₄O₅. Ber. C 65.45, H 10.30.

Gef. » I. 64.82, II. 64.88, » I. 10.90, II. 10.59.

Analyse I stammt von einem Präparat, welches durch Ozonisiren in Eisessig, II von einem solchen, welches durch Ozonisiren in Chloro-

¹⁾ Die HH. E. Molinari und E. Soncini haben in einer »contributo allo studio degli Olii« betitelten Abhandlung, welche im *Annuario della Soc. chimica di Milano*, vol. XI, fasc. II, 1905, erschienen ist, ebenfalls das normale Ozonid der Oelsäure beschrieben. Die Verfasser versuchen in dieser »prima comunicazione« einen Prioritätsanspruch mir gegenüber in Bezug auf die Entdeckung der Ozonide zu begründen, indem sie auf eine frühere, rein technische Mittheilung zurückgreifen, die Hr. Molinari an dieselbe Gesellschaft im Jahre 1903 machte und in welcher die Absicht ausgesprochen ist, das Ozon auf verschiedene Oele einwirken zu lassen »per renderli essicativi e densi«.

Es hat keinen Zweck, hier auf den Inhalt dieses Aufsatzes näher einzugehen, zumal er den meisten Lesern der chemischen Literatur unzugänglich ist. Auch ich bekam nur ganz zufällig Kenntniss davon, halte es aber doch für angebracht, ihre Prioritätsansprüche für gänzlich unberechtigt und ihre Arbeiten für einen Eingriff in das von mir eröffnete Gebiet zu erklären.

form und nachherige Behandlung mit Wasser und Natriumbicarbonat bereitet war. Das spec. Gew. beträgt 1,373 bei 16°.

Mol.-Gew. 0.2846 g Sbst. in 24 g Eisessig: λ 0.19.

Mol.-Gew. Ber. 330. Gef. 243.

Die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Ozonide sind ähnliche, indessen lässt sich das normale aus Essigester durch Petroläther nicht ausfällen.

Die beiden Ozonide unterscheiden sich hauptsächlich in ihrem Verhalten gegen Wasser; gleiche Mengen davon gleiche Zeit gekocht, geben sehr verschieden starke Reaction auf Wasserstoffsperoxyd, und zwar liefert das Oelsäureozonidperoxyd eine weit intensivere Reaction als das *norm.* Ozonid. In unserer Annalen-Arbeit ist fälschlich mitgetheilt worden, dass das Ozonid der Oelsäure mit 4 Atomen Sauerstoff nur schwer die Wasserstoffsperoxydreaction anzeigt. Dies sei hierdurch richtiggestellt. Die Spaltungsproducte mit Wasser sind bei beiden Substanzen qualitativ identisch, nämlich Azelaälsäurehalbalddehyd bezw. Azelaälsäure und Nonylaldehyd bezw. Nonylsäure.

464. C. Harries und Heinrich Neresheimer:

Ueber Ozonide hydroaromatischer Verbindungen und die Beständigkeit verschiedener Ringsysteme.

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Kiel.]

(Eingegangen am 8. August 1906.)

Gemeinschaftlich mit R. Weil hat der Eine von uns¹⁾ schon früher das Ozonid eines ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffes, des 1.1.3-Trimethyl-cyclohexens-(3) oder Cyclogeraniolens, beschrieben. Dasselbe unterscheidet sich insofern scharf von den analogen Derivaten mit offener Kette und denjenigen der aromatischen Reihe, als es durch Wasser nur schwer verändert wird. Dasselbe Verhalten haben wir nun auch bei anderen Kohlenwasserstoffen der hydroaromatischen Reihe gefunden. Die Ozonide dieser Kohlenwasserstoffe sind gegen Wasser sehr beständig, sofern sie durch Anlagerung von Ozon an eine im sechsgliedrigen Kern vorhandene Doppelbindung entstanden sind.

Das Tetrahydrobenzolozonid zerfällt erst bei energischem und langem Kochen mit Wasser in wenig Hexandialdehyd und viel Adipinsäure. Das Dihydroxyloldiozonid lässt sich überhaupt nicht zu defi-

¹⁾ Diese Berichte 37, 845 [1904].