

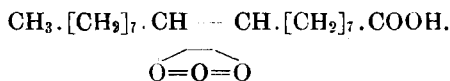
595. C. Harries: Bemerkungen zur Abhandlung der HHrn. Molinari und Soncini: Ueber die Constitution der Oelsäure etc.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 29. October 1906; vorgetr. in der Sitzung vom Verfasser.)

Die HHrn. Molinari und Soncini¹⁾ haben ganz andere Resultate als ich und mein Mitarbeiter Thieme²⁾ bei der Untersuchung der Einwirkung des Ozons auf Oelsäure und bei der Zersetzung des Oelsäureozonids durch Wasser erhalten. Sie behaupten, dass wir verschiedene der dabei entstehenden Spaltungsproducte übersehen, andere fälschlich beobachtet und überhaupt die ganze Reaction missverstanden haben. Mit diesen Befunden wollen sie ihren Prioritätsanspruch und ihre Unabhängigkeit uns gegenüber begründen. Wir wollen nun sehen, ob sie hierzu aus ihrer Arbeitsweise ein Recht herleiten können, und auf welcher Seite der Irrthum vorliegt. Zu diesem Ende ist es aber nöthig, kurz noch einmal die Resultate darzulegen, welche ich und mein Mitarbeiter Thieme, der von Hrn. Molinari nirgends erwähnt wird, früher gewonnen haben.

Die Oelsäure addirt, in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff ca. 1 Stunde mit ozonisirtem Sauerstoff behandelt, pro Grammmolekül 4 Atome Sauerstoff; das vierte Atom Sauerstoff hat eine andere Function als die drei anderen, denn es geht beim Waschen mit Wasser und Natriumbicarbonat heraus, und man erhält dann ein normales Ozonid:



Die beiden Verbindungen unterscheiden sich in ihrer Viscosität erheblich — die eine ist dickflüssiger als die andere —, weiter in der Löslichkeit gegenüber Petroläther und in der Reaction auf Wasserstoff-superoxyd —, die erstere giebt sie stärker als die zweite. Hr. Molinari will nur die letztere Verbindung beobachtet haben; die von ihm mitgetheilten Analysenwerthe deuten aber darauf hin, dass er ein Gemisch von beiden in den Händen gehabt hat, denn die Kohlenstoffwerthe liegen gerade in der Mitte der für die beiden Körper berechneten Zahlen. Solche Werthe haben wir auch erhalten, wenn wir nicht genügende Sorgfalt auf die Reinigung des zweiten Productes verwendet hatten.

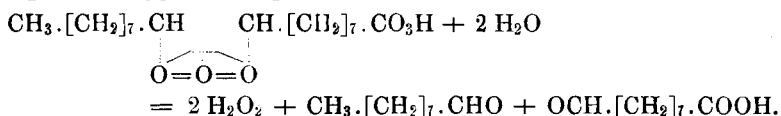
¹⁾ Diese Berichte 39, 2735 [1906].

²⁾ Ann. d. Chem. 343, 354 [1906].

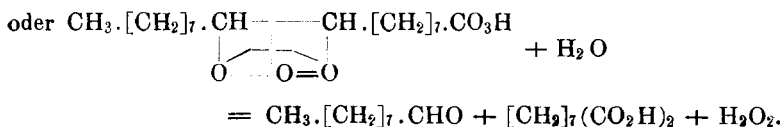
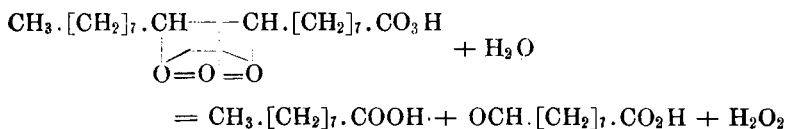
Wir haben ferner gezeigt, dass, wenn man die Oelsäureozonide ca. 1 Stde. mit Wasser erhitzt, sie fast quantitativ in Nonylaldehyd und Nonylsäure einerseits und den Halbaldehyd der Azelaänsäure bezw. Azelaänsäure andererseits gespalten werden.

Es wurden gefunden aus 5 g Ozonidperoxyd 1 g der Fraction des Nonylaldehyds, 1 g der Fraction der Pelargonsäure und 3 g eines Gemisches vom Halbaldehyd der Azelaänsäure mit Azelaänsäure vom Schmp. 82°. Nonylaldehyd und der Halbaldehyd der Azelaänsäure sind in ihre gut krystallisirenden Semicarbazone vom Schmp. 84° bezw. 164° übergeführt, durchanalysirt und hiermit in ihrer Existenz sichergestellt worden¹⁾. Ebenso sind die Pelargonsäure und die Azelaänsäure selbst analysirt und genau charakterisirt worden.

Wir haben auf Grund der Beobachtung der Bildung des Wasserstoffsperoxyds und der Aldehyde die Primärreaction in folgender Gleichung, die ja für die Zerlegung der Ozonide durch Wasser im allgemeinen typisch ist, gedeutet:



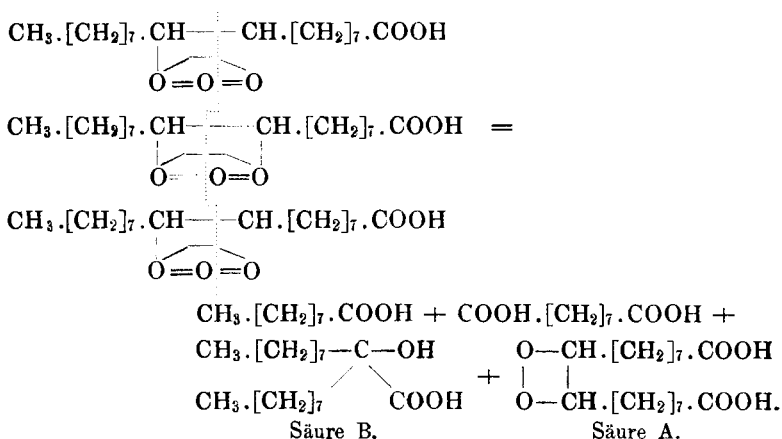
Wir haben es unentschieden gelassen, ob die Bildung der Säuren auf Kosten der oxydirenden Wirkung des Wasserstoffsperoxyds auf die Aldehyde erfolgt oder auf die sogenannte Peroxyumlagerung zurückzuführen ist, die der Eine von uns in der Annalen-Abhandlung ausführlich besprochen hat:



Die Angabe des Hrn. Molinari, wir setzten die Bildung der Säuren auf Kosten der oxydirenden Wirkung der Luft auf die Aldehyde, beruht auf einem Missverständniss. Wir haben nur davon gesprochen, dass der Halbaldehyd der Azelaänsäure leicht oxydabel ist.

¹⁾ Indem Hr. Molinari die von uns veröffentlichten Beleganalysen für die Semicarbazone der Aldehyde vollständig ignorirt, verstösst er gegen die einfachsten Gesetze der in der wissenschaftlichen Welt geltenden Gebräuche.

Hr. Molinari bestreitet nun ausdrücklich die Bildung der Aldehyde und des Wasserstoffsuperoxyds, er versichert, dass er niemals solche beobachtet hätte; dagegen hätten wir übersehen, dass sich ausser Pelargonsäure und Azeläinsäure zwei hochmolekulare Säuren und ein scharf, doch angenehm riechendes, indifferentes Oel vom Sdp. ca. 190° bei der Zerlegung des Ozonids durch Kochen mit Wasser oder Alkali bildeten. Aus der Zusammensetzung der beiden hochmolekularen Säuren käme für die Zerlegung des Ozonids mit Wasser zweifellos nur folgende Formulierung in Betracht. 3 Mol. Ozonid treten dabei in Reaction, und eine Wasseraufnahme sei nicht nöthig anzunehmen:



Diese Reaction soll quantitativ verlaufen, obwohl Belege dafür nicht angeführt werden. Es ist nicht nöthig, mich auf eine Kritik dieser Interpretation einzulassen; denn der Irrthum, den Hr. Molinari begangen hat, wird aus Folgendem klar hervorgehen.

Hr. Molinari theilt den experimentellen Theil seiner Abhandlung in zwei Abschnitte ein. I. Zersetzung des Oelsäureozonids auf trockenem Wege (in der Hitze). Hierbei erhält er nur wenig durchsichtige Resultate, die für die Constitution des Ozonids ohne Belang sind. Da wir uns mit dieser Zerlegung in der Hitze früher nicht befasst haben, so kann ich zunächst diesen Theil übergehen. II. Zersetzung auf nassem Wege. Er schreibt: »Das Ozonid zersetzt sich in der Kälte langsam, bei höherer Temperatur in Gegenwart von Wasser schneller und noch besser in Aetznatronlösung etc.« Hiernach erscheint es ganz gleich, ob man das leicht zersetzliche Ozonid mit Wasser oder Aetznatron behandelt, und, in dieser Ansicht befangen, hat Hr. Molinari nur die Spaltung bei Gegenwart von Alkali untersucht und auch nur hierüber Belegversuche veröffentlicht. Allerdings

hätte er sich bei einiger Vorsicht sagen müssen, dass etwa auftretende Aldehyde besonders in statu nascendi durch siedendes Alkali leicht verändert werden. Ein einfacher Versuch zeigt nämlich, dass, wenn man die Ozonide mit Wasser aufkocht, keine Gasentwicklung erfolgt, dass aber beim Erwärmen selbst mit verdünntem Alkali Gasentwicklung beobachtet werden kann (diese hebt Hr. Molinari auch für die Zerlegung mit Wasser hervor). Prüft man die nur mit Wasser aufgekochte Probe mit Kaliumbichromat und Aether, so erhält man auch bei dem normalen Ozonid nach dem Ansäuern eine sehr intensiv blaue Aetherlösung, also Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds, während bei der mit Alkali behandelten Probe die Lösung unter sonst gleichen Bedingungen farblos bleibt, also das Wasserstoffsuperoxyd verschwunden ist. Diese Erscheinung ist nun sehr einfach so zu erklären, dass sich bei Gegenwart von Aetznatron Natriumsuperoxyd bildet, welches die bei der Spaltung auftretenden Aldehyde oxydirt und so selbst alsbald verschwindet. Das Alkali kann aber noch unveränderte Antheile der Aldehyde dann weiter condensiren. Die Reaction wird hierdurch complicirter und kann deshalb mit der Spaltung durch Wasser nicht verglichen werden. An sich können die Befunde, die hierbei gemacht wurden, durchaus richtig sein. Das Humorvolle an der Sache ist nun aber, dass Hr. Molinari, trotzdem er die Bildung der Aldehyde bestreitet, selbst den Nonylaldehyd in den Händen gehabt hat, ohne ihn allerdings zu erkennen. Als ich die Beschreibung des scharf und angenehm riechenden Oeles vom Sdp. 190° und von indifferenten Eigenschaften las, glaubte ich gleich, dass hier nur dieser Aldehyd vorliegen könne. Eine Nachprüfung der Angaben des Verfassers über die trockne Zersetzung des Ozonids durch die Hitze ergab, dass das beschriebene Liquidum sowohl nach Geruch, Verhalten gegen fuchsin-schweflige Säure und nach seinem gut krystallisirenden Semicarbazon vom Schmp. 84° nichts anderes als Nonylaldehyd ist. Verfasser giebt an, dass dieses Liquidum nicht Fehling'sche Lösung reducirt. Dies ist auch richtig, denn die einfachen fetten Aldehyde reduciren nicht die Fehling'sche Flüssigkeit.

Um es nun noch ein Mal zu wiederholen, so hat Hr. Molinari übersehen:

- I. Dass sich verschiedene Oelsäureozonide bilden,
- II. Dass dieselben deutlich die Wasserstoffsuperoxydreaction geben,
- III. Dass beim Erwärmen mit Wasser keine Gasentwicklung, wohl aber mit Aetznatron eine solche erfolgt, wobei alles Wasserstoffsuperoxyd zerstört wird,

IV. Dass sich beim Erwärmen mit Wasser ausser Säuren Aldehyde bilden; den Nonylaldehyd, die Verbindung vom Sdp. ca. 190° , hat er nicht erkannt.

Ich habe nun, trotzdem der Irrthum so augenfällig auf Seiten der HHrn. Molinari und Soncini lag, dass sich daraus alle Widersprüche erklären liessen, zur Sicherheit die Arbeit des Hrn. Thieme einer genauen Nachprüfung in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. H. O. Türk unterzogen; die Resultate sollen in der folgenden Abhandlung mitgetheilt werden. Hierdurch sind die früheren Angaben im wesentlichen bestätigt worden, sodass man unbedingt daran festhalten kann, dass die von Thieme und mir gegebene Interpretation der Zerlegung der Oelsäureozonide durch Wasser die richtige ist.

Und nun noch ein Wort über die Constitution der Oelsäure. Hr. Molinari stellt in seiner Ausarbeitung die Sache so dar, als wenn man bis auf seine Untersuchung eigentlich noch ganz im Unklaren über die Stellung der doppelten Bindung in dieser Säure gewesen und erst durch dieselbe der endgültige Beweis dafür erbracht wäre. Ich glaube vielmehr, dass seine complicirten Befunde eher dazu geeignet sind, die Frage nach der Lage der doppelten Bindung zu verwirren als zu klären.

Ausserdem wird durch seine Darstellung der verdienstlichen Arbeit von Baruch entschieden Unrecht gethan, welche durch die Ueberführung der Oelsäure in Stearolsäure einen recht sicheren Rückschluss auf die Constitution der Ersteren und die Lage der Doppelbindung gestattete. Der exacte Beweis ist aber, wie ich früher schon hervorhob, durch die Untersuchung von mir und Thieme gebracht worden, da erst die Entdeckung der Aldehyde einen Rückschluss auf eine Umlagerung bei der Oxydation ausschliesst.

596. C. Harries und H. O. Türk: Ueber die Spaltungsproducte der Oelsäure-ozonide.

(Aus dem chem. Laboratorium der Universität Kiel.)

[Eingegangen am 29. October 1906.]

Um die Angaben des Hrn. Thieme einerseits und diejenigen der HHrn. Molinari und Soncini andererseits (vergl. die voranstehende Abhandlung) nachzuprüfen und ihre Widersprüche aufzuklären, haben wir zunächst die Zerlegung der verschiedenen Oelsäureozonide mit Wasser quantitativ verfolgt. Wir sind hierbei von reiner, im Vacuum destillirter Oelsäure ausgegangen.

I. Zerlegung des dickflüssigen Oelsäure-ozonids (sog. Oelsäureozonid-peroxyd).

15 g Ozonid wurden mit 60 g Wasser eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die Zerlegung geht sehr glatt von