

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

statten, und nach dieser Zeit ist das zunächst am Boden liegende, dicke Oel leichtflüssig geworden und schwimmt oben auf dem Wasser. Das Wasser reagirt stark auf Wasserstoffsperoxyd. Beim Abkühlen erstarrt das oben schwimmende Oel; es wird in Aether aufgenommen und durch Schütteln mit Natriumbicarbonat und Wasser in zwei Theile (I und II) zerlegt. Durch das Natriumbicarbonat (Theil II) wird die Azelaäure vollständig und eine andere Säure, der Halbaldehyd der Azelaäure, unvollständig gelöst, im Aether (Theil I) bleiben eine schwach basische Säure, die Pelargonsäure, ein indifferentes Bestandtheil, der Nonylaldehyd, und etwas von dem Halbaldehyd der Azelaäure.

Untersuchungen von Theil I. Die ätherische Lösung wird zunächst über Magnesiumsulfat getrocknet, dann abgedampft und der ganz farblose, ölige Rückstand im Vacuum fractionirt. Die Fraction 80—105° unter 17 mm Druck beträgt 2 g und enthält als Hauptproduct einen fetten Aldehyd, der sich durch Ueberführung in seine schön krystallisirende Bisulfitverbindung von etwas mitgerissener Pelargonsäure befreien lässt. Er siedet dann unter Atmosphärendruck bei 185—190°; Walbaum und Stephan<sup>1)</sup> geben für Nonylaldehyd als Sdp. 80—82° unter 14 mm Druck an. Hiermit fanden wir Uebereinstimmung. Der Aldehyd lässt sich leicht in das schön krystallisirende Semicarbazon vom Schmp. 84°, welches Thieme beschrieben hat, überführen. Zu wiederholten Malen wurde beobachtet, dass sich aus der Fraction 80—105° ein fester, weisser Körper von nicht sauren Eigenschaften abschied, der, abgepresst und aus Petroläther umkrystallisirt, den Schmp. 78° besass. Die geringe Menge gestattete bisher keine nähere Untersuchung<sup>2)</sup>. Nach 105° steigt das Thermometer schnell auf 120—150°, wobei ein farbloses Oel übergeht, das sich nach seinen Eigenschaften als fast reine Pelargonsäure ansprechen liess. Diese Fraction betrug 4.2 g. Als man diese Säure in das Calciumsalz überführte, zeigte sich, dass kein anderer Körper in nennenswerther Menge beigemischt war.

Nach 150° steigt das Thermometer, und der nicht unbeträchtliche Rückstand färbt sich dunkel, indem Zersetzung eintritt. Beim Abkühlen wird er fest (Gewicht 3.7 g) und zeigt deutlich Aldehydreactionen an. In Folge dessen wurde darauf verzichtet, denselben durch Destillation im Vacuum weiter zu reinigen. Um Klarheit darüber zu gewinnen, welche Bestandtheile in dem Rückstand enthalten seien, haben wir ihn mit 4-proc., absoluter, alkoholischer Salzsäure nach E. Fischer acetalisirt, bezw. verestert. Hierzu nahmen wir 6 g des

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2305 [1900].

<sup>2)</sup> Wahrscheinlich das Peroxyd des Nonylaldehyds.

festen, dunkelbraunen Rückstandes in 70 g 4-proc. alkoholischer Salzsäure auf und liessen in der Kälte 3 Tage stehen. Dann wurde mit Silberoxyd neutralisirt, der Alkohol im Vacuum abgedampft, der Rückstand nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat im Vacuum fractionirt. Hierbei erhielten wir 3 Fractionen von farblosen, leicht beweglichen Oelen von acetalartigem Geruch unter 15 mm Druck: 90—140° 0.5 g, 140—170° 1.8 g, 170—200° 1 g. Es hinterblieb ein dunkler Rückstand 1.5 g. Summa 4.8 g. Die mittlere Fraction, die Hauptmenge, sott bei nochmaligem Destilliren bei 158—160° unter 14 mm Druck. Eine Elementaranalyse bestätigte die Vermuthung, dass wir es hier mit dem Esteracetal des Halbaldehyds der Azelaänsäure zu thun hatten. Angenehm acetalartig riechendes Oel, unlöslich in Wasser.

0.1123 g Sbst.: 0.2688 g CO<sub>2</sub>, 0.1118 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>HC.[CH<sub>2</sub>]<sub>7</sub>.COO C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> = C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 65.65, H 11.00.

Gef. » 65.28, » 11.15.

Die Fraction 170—200° enthält etwas Azelaänsäureäthylester. Nach diesen Resultaten war es ausgeschlossen, dass in dem festen Rückstand von der Vacuumdestillation aus dem Aetherauszug I hochmolekulare Körper C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub> oder C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> (Körper A und B), von denen Hr. Molinari behauptet, dass sie die Haupttheile der Spaltung darstellen, in irgendwie nennenswerther Menge enthalten sein konnten. Denn die Ester dieser Säuren mussten nach ihrer Molekulargrösse weit höhere Siedepunkte besitzen<sup>1)</sup>.

Untersuchung von Theil II. Aus der wässrigen, bicarbonathaltigen Lösung wurde durch verdünnte Schwefelsäure eine feste, weisse, krystallinisch aussehende Substanz abgeschieden, die sich bequem absaugen liess. Aus dem Filtrat konnte durch Aether kein weiterer Bestandtheil isolirt werden. Die feste krystallinische Masse beträgt 4.4 g und zeigt einen unscharfen Schmelzpunkt, ca. 80—82°, wie Thieme beobachtet hat. Sie röthet fuchsinschweflige Säure und reducirt stark ammoniakalische Silberlösung. Es ist also ein aldehydischer Bestandtheil zugegen. Kocht man mit Wasser auf, so be-

<sup>1)</sup> Noch besser geht dies aus folgendem Versuch hervor: Wir acetalisirtten bezw. veresterten direct das mit Wasser  $\frac{1}{2}$  Stunde erwärmte Ozonid nach der Fischer'schen Methode und fractionirten nachher die Gesamtmenge im Vacuum. Hierbei ergaben 24 g Ozonid 26 g Acetale bezw. Ester. Dieselben sotten unter 15 mm Druck: von 80—120° 7 g, 120—164° 16.5 g, bis 175° 1 g, Rückstand 1.5 g. Der reine Azelaänsäureäthylester siedet unter 14 mm Druck bei 161—162°. Es ist also ganz ausgeschlossen, dass in diesen Fractionen die Ester der Körper A und B von Molinari vorhanden sein können. In der Fraction 165—175° (1 g) ist eine freie Säure enthalten, die Silberlösung reducirt. Vielleicht liegt hier das Acetal des Halbaldehyds der Azelaänsäure vor, dessen Carboxyl nicht verestert ist.

merkt man, dass ein grosser Theil, etwa 3 Viertel, in Lösung geht, während ein anderer in heissem Wasser vollständig unlöslich ist und als fast farbloses, dickes Oel auf dem Wasser schwimmt. Man kann daher leicht von dem Oele trennen, und dann krystallisirt beim Erkalten aus der wässrigen Lösung die Azelaïnsäure aus, die jetzt schon bei 101° schmilzt; nach nochmaligem Umkrystallisiren kann der Schmelzpunkt auf 106° gesteigert werden (cf. Thieme).

Halbaldehyd der Azelaïnsäure. Das in Wasser unlösliche Oel erstarrt langsam beim Erkalten zu einer festen, weissen Masse von schwachem Geruch; erwärmt riecht sie stechend, angenehm aldehydisch und rosenartig. Sie fängt bei ca. 57° zu schmelzen an und schmilzt vollständig gegen 63°. Dass man es in diesem Product mit einem Aldehyd zu thun hat, geht deutlich aus seinen Reactionen hervor. Es röthet fuchsinschweflige Säure stark, reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Wärme stark. Mit Semicarbazid nach der Thiele-Baeyer'schen Methode behandelt, lässt sich der Körper leicht in ein schön krystallisirendes Semicarbazon überführen, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 164° schmilzt und nach Thieme die Zusammensetzung des normalen Semicarbazons des Halbaldehyds der Azelaïnsäure besitzt. Phenylhydrazon und Nitrophenylhydrazon sind dicke Oele. Giesst man den geschmolzenen Körper auf Natriumbisulfid und schüttelt durch, so geht er zunächst in Lösung, um sofort als teigige Bisulfidverbindung wieder herauszukommen. Dieselbe ist schwer löslich, verliert aber auch durch Auskochen mit Alkohol nicht die teigige Beschaffenheit.

Die Aldehydosäure ist ein ausserordentlich empfindlicher Körper; Thieme konnte ihn deswegen nicht rein darstellen. Wir haben aber gesehen, dass er nach dem beschriebenen Verfahren in ziemlich reinem Zustande erhalten wird; jede weitere Operation macht ihn unansehnlich, und Färbungen treten ein. Besonders leicht wird er beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren angegriffen und dadurch in ein dunkles Oel verwandelt, welches in heissem Petroläther nicht löslich ist. Der Aldehyd selbst wird von allen organischen Solventien, Essigester, Benzol leicht, von Petroläther nur beim Sieden aufgenommen. Wir haben ihn daher direct nach dem Trocknen auf Thon und im Vacuum analysirt und dabei durchaus befriedigende Werthe erhalten.

0.1326 g Sbst.: 0.3046 g CO<sub>2</sub>, 0.1179 g H<sub>2</sub>O.

CHO.[CH<sub>2</sub>]<sub>7</sub>.COOH = C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 62.79, H 9.30.

Gef. » 62.65, » 9.94.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode Landsberger-Riiber. Subst. 0.4081 g, Methylacetat 23.6 g, Depr. 0.20.

Ber. M 172. Gef. M 178.

Die Verbindung schmilzt zunächst zu einem hellgelben Oel; dasselbe fängt unter 15 mm Druck bei ca. 100° zu schäumen an, färbt sich gegen 140° dunkel, zersetzt sich bei 160° unter starker Gasentwicklung und wird braunschwarz. Dabei destillirt ein hellgelbes Liquidum über, welches aus einem Gemisch von sehr wenig eines fetten Aldehydes und einer Säure besteht, vielleicht Octylaldehyd und Octylsäure.

Die Aldehydosäure bildet eine Reihe schwer löslicher Salze. so mit concentrirter Natronlauge übergossen ein seifenähnliches Salz, welches von viel Wasser aufgenommen wird. Das Ammoniumsalz ist leicht löslich; schwer löslich ist das Silbersalz, und unlöslich ist das Calciumsalz, welches auf Zusatz von Calciumchlorid zu der mit Ammoniak neutralisirten Säure als weisser, amorpher Niederschlag ausfällt. In der Mutterlauge von diesem Calciumsalz befindet sich keine andere Säure, die man durch Ansäuern daraus erhalten könnte. Aus der Reinigung des Körpers über das Calciumsalz hat man keinen Vortheil, da er dadurch nur dunkel gefärbt wird.

Dies ist nun ein sehr wesentlicher Punkt für die Beurtheilung, ob Hr. Molinari den Halbaldehyd in den Händen gehabt hat oder nicht. Er giebt an, dass er zwei Säuren  $C_{18}H_{32}O_6$  (A) und  $C_{18}H_{36}O_3$  (B) erhalten habe, welche er vermittelt der verschiedenen Löslichkeit der Calciumsalze getrennt habe. Körper A besitzt nun einfach die doppelte Molekulargrösse vom Halbaldehyd  $C_9H_{16}O_3$ , und die beiderseitig gefundenen Analysenzahlen stimmen genau überein. Nicht aber die Eigenschaften der Calciumsalze: das unsrige ist auch in heissem Wasser unlöslich, während das Molinari'sche leicht in kaltem Wasser löslich ist. Unser Halbaldehyd ist fest, weiss; Molinari hat dagegen ein dunkles, dickes Oel unter den Händen. Nach allem was wir jetzt von dem Halbaldehyd kennen gelernt haben, neigen wir zu der Annahme, dass in dem Körper A von Molinari ein Polymerisationsproduct dieses sehr zersetzlichen Körpers vorliegt. Was den Körper B angeht, so haben wir keinerlei Anzeichen dafür gefunden, dass er bei der Zersetzung der Ozonide mit Wasser entsteht.

Wir stellen hierunter nun noch einmal die von uns erhaltenen Resultate der quantitativen Zerlegung zusammen.

Angewandt 15 g Ozonid.

Sdp. 80—105° . . . . .	2.0 g	Nonylaldehyd
» 120—150° . . . . .	4.2 »	Pelargonsäure
Destillations-Rückstand . . . . .	3.7 »	
Azelaänsäure-Gemisch . . . . .	4.4 »	

Summa 14.3 g.

Wir haben gezeigt, dass der feste Destillationsrückstand nach dem Acetalisiren bezw. Verestern nur etwa ein Viertel seines Gewichts als Rückstand, der nicht weiter untersucht werden konnte, hinterlässt, sodass bei der Analyse nur ca. 1.5 g als unbestimmbar verloren gehen. Wenn man nun das von Hrn. Molinari aufgestellte Reactionsschema in Rücksicht zieht, von dem er behauptet, dass es quantitativ zutrifft, so dürfte man bei Anwendung von 15 g Ozonid nur ca. 2.5 g Pelargonsäure und ca. 2.5 g Azelaänsäure, dagegen ca. 10 g der beiden hochmolekularen Säuren erhalten, die bei dem Verfahren, welches wir eingeschlagen haben, sicher nicht zu übersehen waren. Wir haben dann dieselbe Spaltung statt mit 15 g noch einmal mit 40 g vorgenommen, ohne andere Resultate zu erhalten.

## II. Zerlegung des dünnflüssigen Ozonids. (Normales Oelsäure-ozonid.)

Das Ozonid wurde durch Ozonisiren der Oelsäure in Eisessig gewonnen; 16 g davon wurden nach dem vorher beschriebeneu Verfahren durch  $\frac{1}{2}$ -ständiges Erwärmen auf dem Wasserbade zersetzt. Die wässrige Lösung reagirt stark auf Wasserstoffsperoxyd. Die weitere Verarbeitung geschah genau wie vorher angegeben. Wir erhielten so folgende Resultate:

16 g Ozonid gaben Fraction	80—105° (18 mm)	2.8 g Nonylaldehyd
	120—150°	5.0 » Pelargonsäure
Destillations-Rückstand . . . . .		4.2 »
Azelaänsäure-Gemisch, Schmp. 80°. . . . .		3.5 »
		Summa 15.5 g.

Ein zweiter Versuch wurde noch genauer verfolgt.

24 g Ozonid gaben Fraction	70—90° (12 mm)	0.6 g Nonylaldehyd
	90—100°	0.5 » »
(in dieser Fraction befand sich der feste Körper		
vom Schmp. 78°)		
	100—120°	1.3 » »
	120—140°	5.7 » Pelargonsäure
Destillations-Rückstand . . . . .		6.5 »
Azelaänsäure roh . . . . .		8.5 »
		Summa 23.1 g

Eine nähere Bestimmung ergab, dass in der rohen Azelaänsäure 3.5 g fester, reiner Halbaldehyd der Azelaänsäure enthalten waren. Die Ausbeute an Halbaldehyd wird durch zu langes Kochen bei der Zerlegung des Ozonids mit Wasser zurückgedrängt.

Wir behalten uns vor, über diesen letzteren Körper noch weitere Untersuchungen anzustellen. Auf die Reclamation des Herrn Th. Weyl im letzten Heft der Berichte (39, 3347) werden wir noch zurückkommen.