

beim Kochen von Acetyl-*p*-thebainbrommethylat mit ca. 30-prozentiger Natronlauge. Die Essigsäureanhydridspaltung des Acetyl-nor-*p*-thebainbrommethylats bei 180° ergab das 3-Methyl-4.6-diacetyltrioxy-phenanthren vom Schmp. 163°. Das Pikrat des entsprechenden Trimethoxyphenanthrens schmolz bei 108°.

592. Ettore Molinari: Neue allgemeine Reaktion zur Unterscheidung mehrfacher Bindungen in den ungesättigten Verbindungen der aromatischen und der Fettreihe.

(Eingegangen am 7. August 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Bei den Verbindungen, die Kohlenstoff in mehrfacher als doppelter und dreifacher Bindung enthalten, müssen wir, auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens, die Verbindungen der Benzolreihe, in denen nach Kékulé der Kohlenstoff unter sich doppelt gebunden ist, von den ungesättigten der aliphatischen Reihe unterscheiden, deren doppelte Bindung sich verschieden verhält.

Mit der Baeyerschen zentrischen Benzolkonstitutionsformel ist eine bessere Erklärung für das verschiedene Verhalten der aliphatischen Verbindungen mit doppelter Bindung von denen der Benzolreihe, die zum Teil Halogensubstitutionsprodukte geben, gefunden worden. Trotzdem muß man bei einer Reihe von Benzolabkömmlingen, und zwar bei denen, die leicht Halogene, Wasserstoff usw. addieren, die Gegenwart doppelter Bindungen annehmen, die denen der aliphatischen Reihe entsprechen, mit denen sie übrigens auch noch in anderer Hinsicht manche Analogie haben. Wir denken dabei an die Phenole, an die Polyphenole, die Chinone, die Hydrobenzolderivate usw. usw. Die Reaktionen, deren man sich bedient, um die verschiedene Atomverkettung in den Benzolverbindungen zu erkennen, geben noch zu unsichere Resultate und sind überdies im allgemeinen sehr kompliziert. So erklärt es sich auch, daß verschiedene Forscher für dieselbe Substanz verschiedene Konstitutionsformeln angegeben haben, so daß ihre wirkliche Struktur heute noch nicht definitiv festgestellt ist.

In der aliphatischen Reihe unterscheidet man nur in wenigen Fällen, auf ziemlich einfache Weise, die doppelte von der dreifachen Bindung, und es ist z. B. nicht immer leicht, die Konstitution der Abkömmlinge der Olefine oder Diolefine (Verbindungen des Allens) festzustellen und sie von den Verbindungen mit dreifacher Bindung (Abkömmlinge der Acetylen- und Allylenreihe) zu unterscheiden, weil man oft, auch bei der Oxydation, zu viele und zu komplizierte Zer-

setzungsprodukte erhält, besonders bei Verbindung mit vielen Kohlenstoffatomen in der Kette. Immer aber ist das Verfahren lang und schwierig, wenn es nicht überhaupt zu unbestimmten oder gar negativen Resultaten führt. Auch die quantitative Bestimmung der aufgenommenen Halogene ist nicht immer leicht und vollständig und daher für die Unterscheidung einer doppelten, z. B. von einer dreifachen Bindung, nicht entscheidend.

Seit einigen Jahren beschäftige ich mich mit dem Studium der ozonisierten Abkömmlinge der ungesättigten organischen Verbindungen und besonders mit denen der ungesättigten höheren Fettsäuren und der Öle. Ich habe nun mit Sicherheit feststellen können, daß bei diesen Körpern die doppelten Bindungen Ozon quantitativ aufnehmen (also ein Molekül für jede doppelte Bindung) unter Bildung von Ozoniden, während die Verbindungen mit dreifachen Bindungen überhaupt kein Ozon aufnehmen. Außerdem habe ich konstatiert, daß, wenn im Kern der Benzolverbindungen keine wirkliche doppelte Bindung ist (wenn man also die zentrische Formel anzunehmen hat), diese Substanzen kein Ozon zu binden im Stande sind¹⁾, während alle Benzolderivate, die im Kern die wirkliche doppelte Bindung haben, Ozon quantitativ addieren.

Qualitativ kann man diese Differenz in wenigen Minuten nachweisen: es genügt, wenige Dezigramme einer Benzolverbindung in einigen Kubikzentimetern eines Lösungsmittels, welches Ozon nicht fixiert (z. B. Wasser, Äther, Chloroform, Hexan, einige Petrolbenzine, Tetrachlorkohlenstoff usw. usw.) zu lösen und durch die Lösung einen Strom ozonierter Luft zu leiten: wenn alles Ozon gebunden ist, so bräunt das durch die Lösung gegangene Gas Jodkaliumpapier nicht mehr, bleiben hingegen auch nur Spuren von Ozon frei, so wird das genannte Papier augenblicklich braun gefärbt. In Mischungen von Olefin- oder Diolefinverbindungen mit Allylenabkömmlingen ist es leicht, mit der Ozonreaktion die Gegenwart oder Abwesenheit dieser letzteren nachzuweisen und zwar auch quantitativ, indem man (wie z. B. bei Fetten oder ungesättigten Fettsäuren) zuerst, wie immer, die Jodzahl feststellt (Hübel) und dann die Ozonzahl²⁾. Wenn nur doppelte Bindungen vorhanden sind, so stimmen Jod- und die ent-

¹⁾ Molinari und Tornani, Ann. Soc. Chim. di Milano 1905, 227 (nur Spuren von Ozon verbinden sich mit Benzol).

²⁾ Molinari und Soncini: Ann. Soc. Chim. di Milano 1905, 85 und diese Berichte 39, 2736 [1906]; Fenaroli, Ann. Soc. Chim. di Milano 1906, 169 und Gazz. Chim. Ital. 1906, II.

sprechenden Ozonzahlen überein; ist hingegen die Jodzahl relativ größer als die Ozonzahl, so ist dies ein untrüglicher Beweis von der Gegenwart von Verbindungen mit dreifacher Bindung.

Nachfolgend die Resultate der Versuche zur Erklärung der neuen Ozonreaktion.

Harries hat von 1903—1906²⁾ wohl für 25 Substanzen mit doppelter Bindung nachgewiesen, daß sie sich mit Ozon zu Ozoniden von bekannter Zusammensetzung verbinden. Ich und Soncini (l. c.) haben für die Öl- und Leinölsäure nachgewiesen, daß die Addition quantitativ vor sich geht, und zwar daß je ein Molekül Ozon für jede doppelte Bindung aufgenommen wird. Fenaroli (l. c.) hat die quantitative Aufnahme des Ozons im Oliven-, Mais-, Lein- und Ricinusöl nachgewiesen. Zu gleichen Schlüssen bin ich für Cholesterin, für Butter, Margarinefett, Ricinusölsäure usw. gekommen. Über diese letzten Studien werde ich demnächst berichten.

Unter den Verbindungen mit dreifacher Bindung habe ich drei der wichtigsten, deren Zusammensetzung bekannt ist, näher studiert.

Stearolsäure, $C_{18}H_{32}O_2 = CH_3.(CH_2)_7.C \equiv C.(CH_2)_7.COOH$.

Jodzahl: Für diese Substanz und für die nachfolgenden wurde die Jodzahl mit verschiedenen großen Substanzmengen und mit mehr oder weniger starker Jodlösung festgestellt; auch wurde die Substanz mehr oder weniger lang in Berührung mit der Jodlösung gelassen. Alle Vorschriften wie für die Bestimmung der Jodzahl in den Fetten wurden strengstens eingehalten, und ich stellte dabei fest, daß höchstens 2 Atome Jod für jedes Molekül Stearolsäure gebunden wurden:

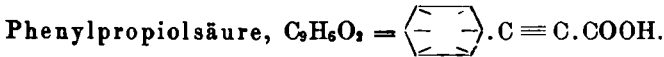
Substanz	Überschuß von J, in ccm Hyposulfidlösung ausgedrückt, und auf 1 g Sbst. bezogen	Dauer der Jodwirkung	Jodzahl	
			gefunden	berechnet für J_2
I. 0.1970 g	120 ccm	15 Stunden	78.2	90.6
II. 0.2598 g	140 »	6 »	91.7	90.6
III. 0.2414 g	153 »	4 »	91.8	90.6
IV. 0.1988 g	200 »	16 »	91.7	90.6

Wie hieraus hervorgeht, hängt das Maximum der Absorptionsfähigkeit vom Überschuß der Jodlösung und nicht von der Dauer ihrer Einwirkung ab.

Ozonzahl: 14.400 g Stearolsäure wurden, wenn auch mit einiger Schwierigkeit, in einem Überschuß von Petroleumhexan (das absolut kein Ozon zurückhält) aufgelöst und der Einwirkung eines ozonisierten Luftstromes ausgesetzt. Mit Hilfe des Jodkaliumpapiers konnte sofort

²⁾ Diese Berichte 35, 1933 [1902] usw. und Ann. d. Chem. 343, 311 [1905].

festgestellt werden, daß das Ozon nicht absorbiert wurde, auch dann noch nicht, als man den Luftstrom sehr langsam durch die Lösung gehen ließ. Nach einer mehrere Stunden dauernden Einwirkung des Ozons und nachdem das Lösungsmittel im Ozonstrom verdampft und der Rückstand im Vakuum bis zum konstanten Gewicht eingetrocknet wurde, konnte keine Gewichtszunahme der Substanz konstatiert werden. Wir können also behaupten, daß die Stearolsäure kein Ozon bindet.

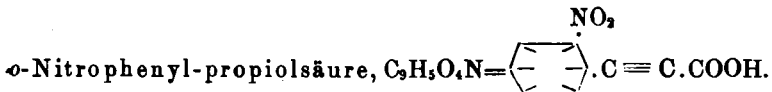


Jodzahl: Auch hier ist die Addition des Jods graduell, jedes Molekül der zu untersuchenden Substanz kann höchstens wenig mehr als 2 Jodatome binden, auch wenn nicht nur ein starker Überschuß von Jodlösung angewendet, sondern wenn man diese auch lange Zeit einwirken läßt.

Nachfolgend die bei 5 Proben erhaltenen Resultate:

Substanz	Überschuß von J, in ccm Hyposulfidlösung aus- gedrückt, und auf 1 g Substanz bezogen		Dauer der Einwirkung	Jodzahl	
				gefunden	berechnet für J_2
I. 0.2604 g	84 ccm		15½ Stunden	66.9	174
II. 0.2234 g	157 »		6 »	109.8	174
III. 0.1214 g	352 »		4½ »	124.3	174
IV. 0.1460 g	225 »		16½ »	182.5	174
V. 0.2630 g	180 »		23 »	188.6	174

Ozonzahl: 8.470 g der in einer Mischung von Äther und Hexan (oder auch von Chloroform, weil diese Säure in Hexan allein unlöslich ist) gelösten Substanz wurden einer längeren Einwirkung eines ozonisierten Luftstromes ausgesetzt. Ich konnte gleich konstatieren, daß kein Ozon zurückgehalten wurde. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels war eine Gewichtszunahme nicht festzustellen, ein weiterer Beweis dafür, daß eine dreifache Bindung kein Ozon fixiert. Auch ergibt sich hieraus die Folgerung, daß wir hier die zentrische Konstitutionsformel anzunehmen haben, die die mit doppelter Bindung von Kekulé ausschließt.



Jodzahl: Da die Substanz in Äther, in Hexan und in Chloroform unlöslich ist, so benutzte ich die alkoholische Lösung. Die erhaltenen Resultate decken sich mit den bei der vorhergehenden Säure erhaltenen.

Ozonzahl: Sowohl die alkoholische Lösung der Säure, wie auch die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung des Natriumsalzes (mit kleinem Überschuß des Alkalis) nimmt nur verschwindend kleine Mengen von Ozon auf, die wahrscheinlich für die Oxydation des Alkohols dienen. Auch in diesem Falle kann man also behaupten, daß die dreifache Bindung kein Ozon fixiert, und daß man für den Benzolring die zentrische Konstitutionsformel von Baeyer annehmen muß.

Einwirkung des Ozons auf die Benzolderivate.

Nach dem heutigen Stande der Studien muß man annehmen, daß bei einigen aromatischen Verbindungen auch im Benzolring wirkliche doppelte Bindungen existieren, die man wieder bei anderen ausschließen muß (Baeyersche zentrische und Thielesche Benzolformel (1)).

Die zum Teil noch unvollständige Beweisführung für die Berechtigung der einen oder der anderen Formel ist nicht immer einwandfrei, ganz abgesehen von den Schwierigkeiten, die sich der Ausführung entgegenstellen, da sie die Präparation vieler Derivate und das Studium der Zersetzungs-, der Additions- und der Substitutionsprodukte voraussetzt. Auch die qualitative Reaktion von Baeyer, mit Hilfe von verdünntem, in Gegenwart von Soda gelöstem Kaliumpermanganat, die wirkliche doppelte Bindung zu erkennen, ist nicht von allgemeinem Wert; man hat eine Reihe von wichtigen Ausnahmen konstatiert.

In der Einwirkung von Ozon haben wir dagegen eine ebenso schnelle, wie einfache, allgemeine Reaktion, mit Hilfe deren wir in wenigen Minuten feststellen, ob wir eine Verbindung mit der einen oder der anderen Konstitutionsformel vor uns haben; wenn die Substanz kein Ozon bindet, so müssen wir die zentrische Formel annehmen, bindet aber die Substanz Ozon, so haben wir es mit der Kekulé'schen Konstitutionsformel mit wirklicher doppelter Bindung zu tun.

Weiter unten gebe ich eine Liste einiger wichtigen aromatischen Verbindungen mit der Angabe, wie sie sich im Ozonstrom verhalten.

I. Es nehmen viel Ozon auf folgende untersuchte Verbindungen: Resorcin, Hydrochinon, Phloroglucin, Pyrogallol, Benzochinon, Zimtsäure, Phenanthren, Anthracen, Hydrazobenzol; Amidoazobenzol, Benzidin, Naphthalin, α -Naphthylamin, β -Naphthylamin, Chinolin.

¹⁾ Siehe auch E. Knoevenagel, Ann. d. Chem. 311, 194 [1900] und Verhandlungen des naturhistor.-medizin. Vereins zu Heidelberg Bd. IX, 191 [1907].

II. Es nehmen kein Ozon auf: Benzol, Toluol, die 3 Xylole, Nitrobenzol, Phenol (nur wenig Ozon), Phenetol, Brenzcatechin (nur wenig Ozon), Hydrozimtsäure, Phenylpropionsäure, *o*-Nitrophenylpropionsäure, Diphenyl, Benzophenon, Diphenylmethan, Fluoren, Phenanthrenchinon, Azobenzol, Naphthochinon, Anthrachinon, Alizarin (in verdünnter alkoholischer Lösung), Pyridin, Isochinolin.

Das Benzol reagiert mit Ozon nur spurenweise; und wenn auch Houzeau und Renard zuerst, und später Harries und Weiß einige Benzolozonide präpariert haben, so habe ich im Verein mit Tornani schon festgestellt, daß die Menge des gebildeten Ozonids sehr gering ist, und daß, wenn der ozonisierte Luftstrom vollständig trocken ist, die Bildung von Ozonid fast nicht stattfindet. Wir sind also von einer starken Absorption, wie es z. B. bei den Verbindungen oder Ringen mit wirklicher doppelter Bindung der Fall ist, weit entfernt. Für das Benzol müssen wir daher die zentrische Konstitutionsformel annehmen, die sich auch besser mit dem allgemeinen chemischen Verhalten verträgt. Das Gleiche gilt auch von den Homologen des Benzols und zwar von Toluol, Xylol, Mesitylen usw.

Das Verhalten der Phenole¹⁾ und besonders das des Phloroglucins berechtigt zu der Annahme der doppelten Bindung im Benzolring, die noch eine weitere Kräftigung durch die anderen chemischen Reaktionen erhält, die die Verbindungen dieser Gruppe geben.

¹⁾ Beim Phenol und Brenzcatechin in Chloroformlösung hat man eine geringe, fast kaum zu bemerkende Absorption von Ozon, die aber merklich wird, wenn man von der wäßrigen alkalischen Lösung ausgeht. Nach der Einwirkung des Ozons nimmt die Flüssigkeit eine immer stärker werdende saure Reaktion an, die auch von einer wechselnden Färbung begleitet ist. Die Stärke der Färbung ändert sich mit der Menge des fixierten Ozons. So gibt das in Chloroform gelöste Phloroglucin im Luftstrom keine Färbung, während es im Ozonstrom eine stark gelbe und orange Färbung annimmt. Ist die Lösung aber gesättigt, so ist die Färbung weniger intensiv. Die mit Ozon gesättigte, ätherische Lösung von Phloroglucin gibt mit einem Tropfen Ammoniak (welches die sauer gewordene Lösung nicht sättigt) eine braune Färbung. Auch Resorcin nimmt in einer Mischung von Chloroform und Äther oder einer verdünnten Chloroformlösung Ozon quantitativ auf, und die Lösung färbt sich rotbraun. Die Phenole färben sich auch in wäßriger oder alkalischer Lösung im Luftstrom, aber schneller und intensiver und auch mit etwas verschiedener Farbe, durch Einwirkung von Ozon. Das Phloroglucin färbt sich in wäßriger, schwach alkalischer Lösung im Luftstrom schwach braunviolett, im Ozonstrom färbt es sich dagegen intensiv violett. Hat die Färbung aber ihr Maximum erreicht, so nimmt sie allmählich ab, und wenn die Lösung mit Ozon gesättigt ist, so bleibt nur noch eine schwach gelbliche Färbung.

Interessant ist das Verhalten des Phenetols, das auch nicht die geringsten Mengen Ozon bindet; der Benzolkern muß also eine zentrische Konstitutionsformel haben.

Wichtig und entscheidend ist auch der Vergleich zwischen dem Verhalten der Zimtsäure und der Hydrozimtsäure dem Ozon gegenüber, ebenso auch ein Vergleich zwischen Fluoren, Phenanthrenchinon und Phenanthren.

Die Aufnahme des Ozons durch das Phenanthren ist ohne Zweifel auf die doppelte Bindung in der geschlossenen Seitenkette zurückzuführen, während die beiden Benzolringe die zentrische Konstitutionsformel haben müssen (wie Phenanthrenchinon, Fluoren und Anthrachinon). Bis heute konnte nicht mit Sicherheit die Existenz der doppelten Bindung beim Phenanthren nachgewiesen werden, weil es nicht die Reaktion von Baeyer gab; mit Hilfe des Ozons wird der sichere Beweis erbracht, daß die beiden Kohlenstoffatome, die die beiden Benzolkerne zusammenhalten, doppelt unter sich gebunden sind: $—C=C—$.

Auch die Differenz, die zwischen dem Azobenzol (das kein Ozon fixiert), dem Hydrazobenzol, dem Amidoazobenzol und dem Benzidin (die Ozon binden) betrifft ihres Verhaltens Ozon gegenüber besteht, ist in vollem Einklang mit verschiedenen anderen chemischen Reaktionen, welche diesen Verbindungen die oben erwähnte Struktur zuweisen.

Auch für das Naphthalin und die Naphthylamine wird auf gleiche Weise bewiesen, daß wenigstens in einem der Benzolringe eine doppelte Bindung besteht.

Interessant ist auch der Unterschied, der zwischen Pyridin, Chinolin und Isochinolin bezüglich der Fixierung von Ozon besteht.

Es wäre wichtig, von allen diesen und vielen anderen Substanzen noch die Ozonzahl festzustellen und die Ozonide und die entsprechenden Zersetzungsprodukte zu studieren. Die Arbeit ist groß und zu groß für einen einzelnen, besonders wenn man in Betracht zieht, daß sehr viele Ozonide der aromatischen Reihe sehr unbeständig sind und oft eine tiefgreifende Oxydation nicht leicht zu vermeiden ist.

Ich habe versucht, die Ozonmenge zu bestimmen, die von einigen dieser Verbindungen gebunden wird; für das Chinolin erhielt ich eine Absorption von nur 8% Ozon. Das Reaktionsprodukt nahm eine schwarze Färbung an und zersetzte sich dabei zum Teil; Naphthalin absorbierte wenig mehr als 10% unter teilweiser Zersetzung. Anthracen wurde in Chloroform in Suspension gehalten und löste sich mit zunehmender Ozonmenge, indem es gleichzeitig die Flüssig-

keit intensiv und lebhaft orange färbte. Nach vollständiger Sättigung und nachdem das Lösungsmittel im Vakuum (in Gegenwart von Fetten, die das Lösungsmittel fixieren) entfernt worden war, blieb eine braune, krystallinische, wenig zersetzte Masse übrig. Durch die Absorption von Ozon nahm die Substanz bis zu 42 % an Gewicht zu.

Für jetzt müssen wir also die Ozonreaktion für Benzolderivate als eine allgemeine qualitative und für aliphatische Verbindungen als eine allgemeine quantitative Reaktion betrachten, mit Hilfe deren es möglich ist, die Existenz wirklicher doppelter Bindungen in den Benzolverbindungen nachzuweisen, und zwar nicht nur im Benzolring, sondern auch in den Seitenketten, ferner auch in den aliphatischen Verbindungen. Die Reaktion hat ebenfalls allgemeine Gültigkeit, wenn man mit Sicherheit Verbindungen mit doppelter von denen mit dreifacher Bindung unterscheiden will.

Mailand, Chemisch-technisches Laboratorium der Societá d'Incoraggiamento d'Arti e Mestieri.

593. J. Lewkowitsch: Die synthetische Darstellung optisch-aktiven Petroleums aus Glyceriden.

(Eingegangen am 12. Oktober 1907.)

Im Laufe einer Untersuchung, die Hr. Dr. Hans Pick gegenwärtig in meinem Laboratorium über die Reduktion von Fettderivaten ausführt, ergab sich eine einfache Methode, Glyceride mittels Zinkstaub glatt in ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen überzuführen, welches völlig das Verhalten von Rohpetroleum zeigt.

Da ich durch die Liebenswürdigkeit meines Freundes Dr. F. B. Power in den Besitz einiger Mengen der drei stark optisch-aktiven Fette Chaulmugraöl¹⁾, Hydnocarpusöl und Lukraboöl (die eine natürliche Gruppe bilden²⁾) gelangt war, bot sich Gelegenheit, die Frage experimentell zu bearbeiten, ob aus optisch-aktiven Fetten auch optisch-aktives »Petroleum« dargestellt werden könne.

Daher wurde zunächst Chaulmugraöl der Destillation unterworfen. Das Destillationsprodukt bestand aus gasförmigen, bei gewöhnlicher Temperatur unkondensierbaren Gasen und einem »Rohpetro-

¹⁾ Chem. Technologie und Analyse der Öle, etc., Bd. II, S. 170, 753.

²⁾ Vergl. Jahrbuch der Chemie XV, S. 20; auch Technologie et analyses chimiques des Huiles, etc. (Paris 1906) Vol. I, p. 286.