

Versuch. Natronlauge 500 cem, Zellstoffgewebe 21.35, Temperatur 25°, Schütteln 1 Stunde. C = flüssige Phase, C₁ = feste Phase, D = Prozente Natronhydrat in der festen Phase.

	C	C ₁	C ₁ /C	D
1.	4.892	0.121	0.0247	0.56
2.	14.889	0.410	0.0276	1.92
3.	75.064	2.075	0.0276	9.72
4.	120.874	2.768	0.0230	12.96
5.	165.801	3.687	0.0222	17.27

Wie zu ersehen ist, wird die Ansicht von Gladstone, daß die Aufnahme des Alkalis von dem Zellstoffe mit der Bildung einer chemischen Verbindung nach festen Verhältnissen (1:1) zum Abschluß kommt, durch die vorliegenden Tatsachen nicht gerechtfertigt: der Prozentgehalt an Natronhydrat wächst vielmehr wie die Laugenkonzentrationen und beträgt in dem letzten Versuche (5) schon über 17 %, während die Theorie nach Gladstone als Grenzwert 19.93 % Natronhydrat verlangt. Es schien mir deshalb unhaltbar, das vorliegende Problem nur auf die Bildung einer chemischen Verbindung nach festen Verhältnissen zurückzuführen und, den Charakter des Teilungskoeffizienten, C₁/C, berücksichtigend, glaubte ich mich vorläufig für das Vorhandensein einer Lösungserscheinung aussprechen zu müssen. Ob bei Konzentrationen von 15—24 % Natrongehalt (Versuche 3 und 4: starkes Fallen des Teilungskoeffizienten) tatsächlich ein Knickpunkt vorhanden ist, mußte weiteren, eingehenderen Versuchen vorbehalten bleiben.

Moskau, Drei-Bergen-Manufaktur, 10./23. November 1907.

708. C. Harries: Über die Einwirkung des Ozons auf dreifache Bindungen.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Universität Kiel.]

(Eingeg. am 21. November 1907; mitget. in der Sitzung von Hrn. O Diels.)

Im vorletzten Heft der »Berichte« teilt Hr. Ettore Molinari¹⁾ der wissenschaftlichen Welt eine »neue allgemeine Reaktion zur Unterscheidung mehrfacher Bindungen in den ungesättigten Verbindungen der aromatischen und der Fettreihe« mit.

Gegen den Inhalt dieses Aufsatzes muß ich sehr entschieden Verwahrung einlegen, nicht sowohl weil er einen Eingriff in ein

¹⁾ Diese Berichte 40, 4154 [1907].

von mir seit langem bearbeitetes Gebiet bedeutet¹⁾ — er enthält nichts wesentliches, auf was ich nicht schon Bezug genommen hätte —, sondern weil die außerordentlich dürftigen experimentellen Angaben auf denen dieser volltönende Titel basiert ist, entweder ungenau oder falsch sind.

Hr. Ettore Molinari glaubt in dem Ozon ein Mittel gefunden zu haben, welches in einfacher Weise eine scharfe Unterscheidung aliphatischer Doppelbindung von aromatischer und dreifacher Bindung gestattet. Zum Nachweis, ob eine Substanz mit Ozon reagiert, benutzt er folgende Methode: er legt hinter die zu ozonisierende Substanz Jodkalium-Stärke-Papier. Absorbiert dieselbe Ozon, so bräunt sich das letztere nicht, absorbiert sie nicht, so tritt alsbald Dunkelfärbung ein. Mit Hilfe dieser Methode hat er zahlreiche Körper der Fett-, Benzol- und Acetylenreihe geprüft und gefunden, daß nur die aliphatischen Verbindungen bezw. diejenigen Benzolderivate, welche eine aliphatische Struktur besitzen, leicht mit Ozon reagieren, während die eigentlichen Benzole, wie Benzol, Toluol u. s. w. nicht oder nur minimal verändert werden und die Acetylenkörper, wie Stearolsäure und Phenylpropionsäure, durch dieses Reagens unangegriffen bleiben.

Ich habe nun früher gemeinschaftlich mit V. Weiß²⁾ gezeigt, daß die Bildung der Ozonide der Benzole keineswegs minimal ist, nur Diphenyl reagiert sehr schwer. Die Reaktion ist zwar bedeutend langsamer als bei den Fettkörpern, aber man kann durchaus nicht sagen, daß diese Benzolderivate nicht vom Ozon angegriffen werden. Die Angabe Molinaris hierüber ist daher ungenau.

Falsch dagegen ist seine Behauptung, daß die dreifache Bindung von Ozon nicht verändert werde, im Gegenteil einige Körper dieser Reihe addieren fast noch mit größerer Schnelligkeit als die aliphatischen Substanzen mit Doppelbindung.

Ich habe die Stearolsäure schon im vorigen Jahre im Verein mit C. Thieme³⁾ untersucht und gefunden, daß sie beim Ozonisieren in

¹⁾ Die Prioritätsansprüche Hrn. Molinaris sind so wenig begründet, daß sie jeder, der sie genauer prüft, ebenso wie ich, zurückweisen wird. Vergl. diese Berichte **39**, 2845 Anm. [1906].

²⁾ Vergl. diese Berichte **37**, 3431 [1904], sowie Ann. d. Chem. **343**, 335 und **369** [1906]. Dasselbst findet sich auch schon der Gedanke, die Ozonidreaktion zur Unterscheidung von aromatischen Körpern mit gewöhnlicher ungesättigter und zentraler Bindung zu benutzen, sehr ausführlich diskutiert.

³⁾ Vergl. die schon öfters zitierte Inauguraldissertation von C. Thieme, Kiel, 10. Juli 1906. Dasselbst findet sich auch die Einwirkung des Ozons auf Eruca- und Brassidinsäure, Ricinusölsäure und Leinölsäure beschrieben.

Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff quantitativ in Azelainsäure und Pelargonsäure zerfällt. Da damals eine Ozonidbildung nicht genau festzustellen war, konnte dieser Zerfall nur auf die Gegenwart geringer Mengen Wassers zurückgeführt werden. Molinari hat nun bei seinem Versuche die Stearolsäure in Hexan gelöst, und man hätte denken können, daß die Differenz zwischen unseren Beobachtungen durch die Wahl des Lösungsmittels zu erklären wäre. Um diesem Einwand zu begegnen, habe ich jetzt noch einmal die Ozonierung der Stearolsäure in Hexan bei peinlichem Ausschluß jeder Feuchtigkeit vorgenommen und gefunden, daß die Stearolsäure auch hier rapide Ozon absorbiert, indem sich alsbald ein dickes, im Hexan schwer lösliches, hellgelbes Öl abscheidet, welches als Stearolsäure-ozonid anzusprechen ist. Es liefert alle typischen Reaktionen der Ozonide, verpufft beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure und ergibt, mit Wasser erwärmt, die Wasserstoffsperoxydreaktion, reduziert aber nicht Fehlingsche Lösung, da ja bei der Spaltung keine Aldehyde auftreten können. Beim kurzen Aufbewahren im Vakuumexsiccator zersetzt sich das Ozonid, so daß es bisher nicht zur Analyse gebracht werden konnte. Nimmt man die Reaktionsprodukte von der Einwirkung des Wassers mit Äther auf und schüttelt die Lösung mit Natriumbicarbonat und Wasser, so gelingt es leicht, die Spaltungsprodukte — Azelainsäure und Pelargonsäure — zu trennen und quantitativ nachzuweisen, da die Pelargonsäure nicht an Natriumbicarbonat gebunden wird.

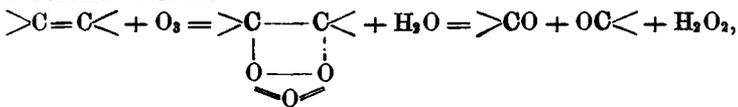
2 g Stearolsäure brauchen zur vollständigen Ozonisation ca. 1 Stunde wobei eine nicht unerhebliche Temperatursteigerung zu beobachten ist. Nach dem Abdampfen des Hexans beträgt der Rückstand 2.52 g, entsprechend der Zunahme von ca. 4 Atomen Sauerstoff. Die Stearolsäure würde sich demnach ähnlich wie die Ölsäure verhalten. Bei der Spaltung mit Wasser, die sehr leicht eintritt, werden 1.3 g Azelainsäure vom scharfen Schmelzpunkt 106° und 1.1 g ölige Pelargonsäure, beinahe die theoretischen Werte, erhalten. Von C. Thieme¹⁾ sind beide Säuren genau analysiert worden.

Als ich die Phenylpropiolsäure, ebenfalls in Hexan suspendiert, kurze Zeit ozonisierte, erfolgte eine sehr starke Explosion, wobei sich die Reaktionsmasse von selbst entzündete. Es konnte also kein Zweifel mehr bestehen, daß diese Substanz mit Ozon reagierte. Ungefährlicher erfolgt die Einwirkung in Tetrachlorkohlenstofflösung bei Zimmertemperatur: nach einiger Zeit scheidet sich ein feiner weißer Krystallbrei, das Phenylpropiolsäure-ozonid, ab; es ist dies die

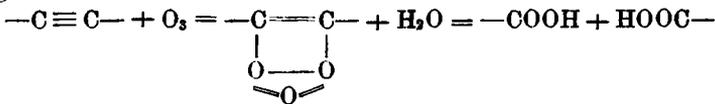
¹⁾ loc cit.

schönste Ozonidverbindung, die ich überhaupt bisher aufgefunden habe. Dieselbe ist aber wenig beständig: saugt man sie auf dem Filter ab, so entzündet sie sich, wenn die letzten Reste des Tetrachlorkohlenstoffs eben entfernt sind, alsbald von selbst explosionsartig. Die Substanz konnte daher nicht zur Analyse gebracht werden. Mit kaltem Wasser reagiert sie sehr energisch unter Aufzischen, wobei eine klare Lösung, die keine Reaktion auf Wasserstoffsperoxyd liefert, erzielt wird. In derselben lassen sich leicht Oxalsäure und Benzoesäure nachweisen. Die Reaktion ist bisher noch nicht quantitativ verfolgt worden.

Während also die Spaltung der Doppelbindung durch Ozon nach dem Schema verläuft:



kann man die Einwirkung des Ozons auf die dreifache Bindung folgendermaßen beschreiben:



Wie es scheint, reagiert letztere nur mit einem Molekül Ozon, und die Wasserstoffsperoxydreaktion bei der Stearolsäure dürfte auf Kosten des vierten mit dem Carbonyl in Reaktion getretenen Sauerstoffatoms zu setzen sein. Vielleicht werden hierüber weitere Untersuchungen näheren Aufschluß geben.

Aus den angeführten Beispielen läßt sich ersehen, welchen geringen Wert Molinaris Methode zum Nachweis des Ozon-Absorptionsvermögens besitzt, denn sie hat die starke Absorption des Ozons durch die Acetylsäuren nicht anzuzeigen vermocht. Klar ersichtlich ist ferner, daß das Ozon sich nicht zur Unterscheidung von aliphatischen, aromatischen und Acetylen-Bindungen benutzen läßt, und damit ist der Inhalt der ganzen Abhandlung Molinaris hinfällig.

Es ist nun schon das dritte Mal¹⁾, daß ich mir die Mühe geben mußte, Hrn. Ettore Molinaris kapitale Irrtümer nachzuprüfen und richtigzustellen.

Hrn. Dr. Heinrich Neresheimer danke ich für seine Unterstützung bei dieser Untersuchung.

¹⁾ Vergl. meine Abhandlungen diese Berichte 39, 3728 und 2848 Anm. [1906].