

Salz einer zehnbasischen Orthosäure.

Ammoniumberylliumtartrat¹⁾, $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{BeO} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Auch die Berylliumsalze $\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{BeO} \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 + x\text{aq}$, $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{BeO} \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3$ und $2\text{BeO} \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ sind als Salze von kondensierten Orthosäuren aufzufassen. Als kondensierte Orthosäuren sind ferner die Einwirkungsprodukte von anorganischen auf organische Säuren zu betrachten, wie z. B. die Antimonoxalate und die Molybdänoxalate, und des ferneren die anorganischen complexen Säuren.

Odessa, den 18. 10. 1907, Chem.-techn. Laborat. d. Universität.

10. C. Harries und H. Neresheimer: Über die Einwirkung des Ozons auf Terpentinöl (Pinen).

[Aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1907.)

Es ist bekannt, daß Terpentinöl Ozon absorbiert. Ladenburg²⁾ benutzte diese Eigenschaft, um in einem Gemisch von Sauerstoff und Ozon, wie es beim Durchleiten von Sauerstoff durch die Ozonröhren entsteht, den Gehalt an Ozon zu bestimmen. Das Umwandlungsprodukt des Pizens, das unter der Einwirkung des Ozons entsteht, ist aber bisher niemals näher untersucht worden³⁾.

Wir ozonisierten nach unserem Verfahren ein Pinen (Sdp. 50° unter 15 mm Druck; $\alpha_D^{19} = + 9^\circ$, 10-mm-Rohr) in Tetrachlorkohlenstofflösung pro Gramm 1 Stunde. Das Pinen absorbiert sehr lebhaft, und es scheidet sich alsbald meistens ein festes, weißes Ozonid ab, manchmal bildet sich statt dessen eine dickflüssige, farblose Schicht. Filtriert oder dekantiert man das feste Ozonid ab und dunstet die Mutterlauge im Vakuum ein, so bleibt ein dickflüssiges, farbloses Öl zurück, ebenfalls ein Ozonid, welches von dem ersteren in der Löslichkeit und der Zusammensetzung verschieden ist. Aus Hexan scheidet sich das gesamte Ozonid als Gallerte ab, die Trennung der festen von der öligen Form wird am besten durch Behandeln mit Äther bewerkstelligt.

Das feste Pinen-ozonid (Pinen-perozonid) entsteht in Tetrachlorkohlenstoff bis zu 10%, in Hexan bis zu 20% vom angewandten Pinen. Es besteht meistens aus kleinen, elastischen Klümpchen von undeutlich krystallinischem Gefüge und ist ganz unlöslich in allen ge-

¹⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. **1897**, 283.

²⁾ Diese Berichte **34**, 631 [1901].

³⁾ Vergl. Harries, Ann. d. Chem. **343**, 334 [1906].

bräuchlichen Lösungsmitteln. In Tetrachlorkohlenstoff bereitet, hält es sich 1—2 Tage und geht dann in ein dickes, farbloses Öl über; aus Hexan gewonnen, ist es länger haltbar. Auf Platinblech erhitzt, verpufft es, jedoch nicht heftig; mit Wasser gekocht, zersetzt es sich sehr langsam, und in der Reaktionsflüssigkeit ist Wasserstoffsperoxyd nachweisbar.

Zur Analyse wurde es wiederholt mit Äther und Alkohol ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Zersetzungspunkt liegt zwischen 80° und 85°.

I. 0.1246 g Sbst.: 0.2831 g CO₂, 0.0943 g H₂O (aus Hexan).

II. 0.1271 g Sbst.: 0.2926 g CO₂, 0.0939 g H₂O } (aus Tetrachlor-

III. 0.1298 g Sbst.: 0.2996 g CO₂, 0.0989 g H₂O } kohlenstoff).

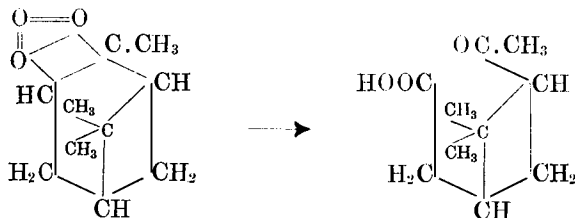
C₁₀H₁₆O₄. Ber. C 60.00, H 8.00.

Gef. » I. 61.96, II. 62.79, III. 62.95, » I. 8.70, II. 8.26, III. 8.52.

C₁₀H₁₆O₃. Ber. » 65.20. » 8.70.

Man sieht aus diesen Analysen, daß das feste Pinenozonid keine normale Zusammensetzung besitzt. Die gefundenen Werte nähern sich viel mehr der Formel C₁₀H₁₆O₄ als C₁₀H₁₆O₃, die man eigentlich erwarten sollte. Man könnte daher glauben, daß nicht O₃, sondern O₄ an das Molekül des Pinens herangetreten wäre. Wir erinnern hier an unsere analogen ¹⁾ Untersuchungen über das Cyclohexen, welche auch ein fast unlösliches Ozonid ergaben. Dasselbe lieferte bei der Analyse ebenfalls Zahlen, welche mehr auf die Formel C₆H₁₀O₄ als auf C₆H₁₀O₃ stimmten. Pinen und Tetrahydrobenzol verhalten sich demnach ähnlich. Da nun aber die Ausbeute an dem festen Pinenozonid im Höchsthalle nur etwa 20% beträgt, so war es möglich, daß dieses Produkt gar nicht dem normalen Pinen, sondern dem Pseudopinen angehörte. Eine Entscheidung darüber konnte bei der Spaltung mit Wasser erzielt werden.

Das Ozonid vom normalen Pinen sollte hierbei Pinonaldehyd bzw. Pinonsäure, das Ozonid des Pseudopinens Nopinon liefern. Wir erhielten nun hierbei kein Nopinon, sondern die Pinonsäure, welche durch ihren Siedepunkt und das Semicarbazon vom Schmp. 204° identifiziert wurde.



¹⁾ Diese Berichte **39**, 2847 [1906].

Durch diesen Versuch wird auch gezeigt, daß in dem Pinenozonid noch der Pinenkern enthalten und nicht, wie der eine von uns früher annahm¹⁾, beim Ozonisieren des Pinens bereits eine Aufspaltung des bicyclischen Systems erfolgt ist.

Beim Stehen im Exsiccator verflüssigt sich das feste Pinenozonid allmählich und verändert dann seine Löslichkeitsverhältnisse, so daß wir erst glaubten, es habe sich ein neuer Körper gebildet. Indessen zeigte sich, daß nur ein Gemisch von dem festen mit dem öligen Pinenozonid, welches nachher beschrieben wird, entstand. Man kann diese Körper durch Waschen mit Tetrachlorkohlenstoff und Äther wieder trennen.

Das ölige Pinen-ozonid ist das Hauptprodukt der Einwirkung von Ozon auf Terpentinöl und bildet sich in einer Ausbeute von ca. 80—90 %. Es wird im Unterschied zum festen von den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht, nur sehr schwer von Hexan aufgenommen. Durch Eindampfen der von dem festen Ozonid abfiltrierten Mutterlauge kann es leicht isoliert werden. Am reinsten erhält man es beim Ozonisieren in Hexan. Es enthält aber immer noch gewisse Anteile des festen gelöst, diese kann man durch mehrfaches Behandeln mit Tetrachlorkohlenstoff und Äther trennen. Man erhält dann nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung und Trocknen des Rückstands im Vakuum bei der Analyse Werte, die auf ein normales Ozonid stimmen:

0.1474 g Sbst.: 0.3490 g CO₂, 0.1170 g H₂O.
 C₁₀H₁₀O₃. Ber. C 65.20, H 8.70.
 Gef. » 64.57, » 8.87.

Das ölige Ozonid ist optisch-aktiv.

Lösung in Chloroform von 52.45 %. $d_4^{20} = 1.310$,
 $\alpha_D^{20} = + 8^\circ$, $[\alpha] = + 11^\circ 40'$;

es zeigt alle charakteristischen Merkmale der Ozonide, die schon öfters geschildert worden sind. Bei der Spaltung entsteht als einziges bisher faßbares Produkt die optisch-aktive ölige Pinonsäure.

Spaltung des öligen Pinen-ozonids.

a) durch Kochen mit Wasser.

10 g dieser Substanz wurden mit der 20-fachen Menge Wassers 20 Stunden am Rückflußkühler gekocht, die gelbe Lösung eingedampft und der Rückstand im Vakuum unter 10—12 mm Druck destilliert. Es wurden folgende Fraktionen beobachtet:

¹⁾ loc. cit.

1. 100—170°: 2.5 g gelbliches Öl, das noch schwache Ozonidreaktionen anzeigte und wahrscheinlich den Pinonaldehyd enthält. Bisher ließ sich derselbe aber nicht isolieren.

2. 170—190°: 3.5 g flüssige Pinonsäure. Durch nochmaliges Fraktionieren erhielt man 2 g einer Säure vom Sdp. 178—180° und folgenden Konstanten:

$$d_4^{15} = 1.108; \text{ Dichte einer 5.34-prozentigen Lösung in Chloroform } d_4^{22} 1.449, \\ \alpha_D^{22} = + 1^\circ 0' \text{ (100-mm-Rohr), } [\alpha] = + 12^\circ 56'.$$

Aus der von Tiemann und Kerschbaum¹⁾ beobachteten Drehung der flüssigen Pinonsäure $\alpha_D = + 19^\circ$ berechnet sich $[\alpha] = + 17^\circ 9'$.

3. Der Destillationsrückstand betrug 3 g.

b) Durch Erhitzen mit Kalilauge.

5 g flüssiges Pinenozonid wurden mit ca. 100 ccm 10-prozentiger Kalilauge bis zur vollständigen Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, wozu 3—4 Stunden erforderlich sind. Nachher säuerte man die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure an, nahm mit Äther auf und destillierte nach dem Verdunsten des Äthers den Rückstand im Vakuum. Die Ausbeute an Pinonsäure war ungefähr die gleiche, wie bei a, dagegen wurde weniger von den niedriger siedenden Anteilen und mehr harziger Rückstand beobachtet.

c) Durch Destillation im Vakuum.

10 g flüssiges Pinenozonid wurden bei 12 mm Druck direkt destilliert. Dabei zersetzt sich die Substanz zum größten Teil und wenig geht unverändert über. Wenn man das Destillat durch nochmalige Fraktionierung reinigt, erhält man wieder zwei Anteile, I. von 100—170° und II. von 170—190° siedend; im ersteren sind aldehydische Bestandteile, im letzteren ist die Pinonsäure enthalten. Fraktion II betrug wieder etwa 3.5 g.

Semicarbazon der Pinonsäure.

Tiemann und Semmler²⁾ gewannen aus den verschiedenen Fraktionen ihrer flüssigen aktiven Pinonsäure Semicarbazone, deren Schmelzpunkte zwischen 197 und 211° lagen. Wir erhielten von den nach verschiedenen Methoden aus dem Pinenozonid bereiteten Pinonsäurefraktionen Semicarbazone, welche den Schmp. 203—204° anzeigten.

¹⁾ Diese Berichte **33**, 2661 [1900].

²⁾ Diese Berichte **29**, 532 [1896]; vergl. dazu Baeyer, diese Berichte **29**, 2785 [1896].

Ein Semicarbazon aus nach Methode a dargestellter Pinonsäure lieferte, aus Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet, folgende Werte:

0.1293 g Sbst.: 20.4 ccm N (15°, 756.2 mm). 0.1649 g Sbst.: 0.3300 g CO₂, 0.1134 g H₂O.

C₁₁H₁₉O₃N₃. Ber. C 54.67, H 7.88, N 18.66.

Gef. » 54.58, » 7.69, » 18.41.

Es soll noch versucht werden, den Pinonaldehyd zu isolieren.

11. C. Harries: Über einige Vorlesungsexperimente mit Ozon.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1907.)

Den allgemein üblichen Experimenten über Ozon pflege ich folgende anzufügen, die sich ohne Schwierigkeiten ausführen lassen und zum Teil auf schon bekannte Beobachtungen begründet sind.

Absorbierbarkeit des Ozons durch Terpentinöl¹⁾.

Man füllt (am besten vor der Vorlesung) einen ca. 30 cm hohen Schüttelzylinder durch Luftverdrängung mit Ozon aus dem Ozonisator und zeigt nach dem Öffnen des eingeschlifenen Stopfens durch Einhalten von Jodkaliumstärkepapier, daß Ozon in dem Zylinder enthalten ist; darauf gießt man schnell ca. 50 cm Terpentinöl hinein²⁾ und schüttelt durch. Führt man nunmehr einen neuen Jodkaliumstärkepapierstreifen in den Zylinder, so wird er absolut nicht gebläut. Alles Ozon ist vom Terpentinöl verschluckt, und man kann zeigen, daß letzteres die oxydierenden Eigenschaften durch »Ozonid«-Bildung übernommen hat, indem man das Jodkaliumstärkepapier in das Terpentinöl einsenkt.

Entzündbarkeit des Terpentinöls durch Ozon.

Es ist durch Versuche von Ladenburg und Landolt bekannt, daß sich Terpentinöl mit Ozon unter Umständen entzünden kann. Landolt hat empfohlen, Watte mit Terpentinöl zu tränken und Ozon

¹⁾ Vergl. Ladenburg, diese Berichte **34**, 631 [1901].

²⁾ Nimmt man weniger oder gießt langsam hinein, so kann event. Entzündung oder gar Explosion erfolgen; wendet man gleich eine ordentliche Portion auf einmal an, so ist diese Gefahr ausgeschlossen.