

(5-prozentig) versetzt. Die Lösung färbt sich blauviolett, und beim Stehenlassen in der Kälte scheidet sich der Methyläther fast farblos krystallinisch ab. Beim Erhitzen geht die Abscheidung rascher vor sich.

Die Substanz, aus Benzol und Ligroin mehrmals umkrystallisiert, wird in farblosen, büschelförmig verwachsenen Nadelchen erhalten, die scharf bei 178° schmelzen. Eine Mischprobe mit dem entsprechenden Carbinol schmilzt bei 160°.

In Methylalkohol, Äther und Ligroin ist die Verbindung sehr schwer löslich, leichter in Benzol, Toluol usw. Durch verdünnte Säuren wird der Äther verseift unter Rückbildung des Farbsalzes.

0.2343 g Sbst.: 18.1 ccm N (17°, 753 mm).

$C_{30}H_{35}N_3O$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.41.

Monoäthyltetramethyltriamido-naphthylidiphenyl-
carbinol-äthyläther.

In die alkoholische (99.8-prozentig) Lösung von 10 g salzsauren Farbsalz werden 40 ccm Natriumäthylatlösung (5-prozentig) gegossen und das Ganze eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich ein Teil des Äthyläthers krystallinisch ab; der Rest wird mit Wasser ausgefällt.

Das Produkt wird aus Äther mehrere Mal umkrystallisiert und so in kugeligen Krystallgebilden erhalten, die schwach gelb gefärbt sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 153°, während das Carbinol bei ca. 167—170° schmilzt.

0.2468 g Sbst.: 18.6 ccm N (17°, 753 mm).

$C_{31}H_{37}N_3O_1$. Ber. N 8.99. Gef. N 9.07.

Eine Mischprobe mit dem Carbinol schmilzt bei 147°, wodurch also die Verschiedenheit der beiden Körper bestätigt wird.

Mülhausen i/E., Chemieschule.

108. E. Molinari: Über die Einwirkung des Ozons auf dreifache Bindungen.

(Erwiderung an C. Harries.)

(Eingegangen am 11. Januar 1908.)

Im 18. Heft der »Berichte« vom letzten Jahre (S. 4905) kommt Hr. Harries auf meine Mitteilung: »Neue allgemeine Reaktion zur Unterscheidung mehrfacher Bindungen in den ungesättigten Verbindungen der aromatischen und der Fettreihe«¹⁾ zurück. Wenn man aus den Angriffen den Kern herauschält, so findet man Resultate, die

¹⁾ Diese Berichte 40, 4154 [1907].

mit den meinigen in starkem Widerspruch stehen. Die heftigen Auseinandersetzungen haben mich von der Unrichtigkeit meiner Resultate nicht überzeugen können; neue Nachprüfungen haben meine ersten nur bestätigt. Und da eine Nachprüfung keine großen Zeitopfer verlangt, möchte ich mich an diejenigen meiner HHrn. Kollegen, die sich für die Frage interessieren, mit der Bitte wenden, diese ebenso einfache wie wichtige Reaktion zu wiederholen; wer Recht hat, Hr. Harries oder ich, wer »kapitale Irrtümer veröffentlicht hat«, wird sich ja sehr schnell feststellen lassen.

Wenige Worte zu den Harriesschen Auseinandersetzungen: Bei der Einwirkung von Ozon, so sagt Hr. Harries, verhalten sich Stearol- und Phenylpropionsäure ähnlich der Ölsäure; sie sollen sogar Ozon mit noch größerer Schnelligkeit addieren. Ich hingegen bestätige meine ersten Resultate, daß nämlich, wenn z. B. 2 g Ölsäure in Petroleumhexanlösung der Einwirkung eines ozonisierten Luftstromes in der Kälte ausgesetzt werden, Ozon quantitativ absorbiert wird; und zwar hält Ölsäure erst nach einigen Stunden kein Ozon mehr zurück, und erst dann kann dieses beim Austritt nachgewiesen werden. Auch bei schnellem Durchströmen von ozonisierter Luft zeigt sich, bei Prüfung der durch die Lösung passierten Gase, vor der vollständigen Sättigung der Ölsäure keine Bräunung des Jodkaliumpapiers.

Wiederholt man dagegen denselben Versuch mit einer Hexanlösung, die 2 g Stearolsäure enthält, so kann man schon nach einigen Sekunden die Ozonreaktion auf Jodkaliumpapier bemerken, auch wenn die ozonisierte Luft sehr langsam durch die Stearolsäurelösung strömt. Ozon wird also nicht oder nur spurenweise addiert, und der Schmelzpunkt von Stearolsäure verändert sich nicht, auch wenn man Ozon ebenso lange hat einwirken lassen wie auf Ölsäure.

Dasselbe gilt für Phenylpropionsäure, die bei wiederholten Versuchen in Hexanlösung, in der Kälte, niemals Explosionserscheinungen bei der Einwirkung von ozonisierter Luft gezeigt hat.

Vergleicht man näher die Versuchsbedingungen, unter welchen Hr. Harries und ich Ozon auf organische ungesättigte Verbindungen einwirken lassen, so ist es vielleicht möglich, die Verschiedenheit der Resultate zu erklären.

Seit Beginn seiner Ozonversuche hat Hr. Harries immer mit ozonisiertem Sauerstoff gearbeitet, ich dagegen immer mit ozonisierter Luft, d. h. mit Ozon, welches wenigstens 10-mal verdünnter ist als das von Harries gebrauchte¹⁾. Auf diese Weise wäre dann die

¹⁾ Für kleine Versuche habe ich immer die trockne Luft mit einem kleinen Siemens-Halskeschen — ähnlich dem von Harries in Liebigs Annalen (343, 341 [1905]) beschriebenen Apparat — ozonisiert, und zwar mit vier

Explosion, die Hr. Harries bei der Einwirkung von Ozon auf Phenylpropionsäure in Hexanlösung erhält, als Folge der sehr energischen Oxydation erklärlich, während ozonisierte Luft auf dieselbe Säure überhaupt nicht einwirkt.

In meinen Mitteilungen habe ich immer bemerkt, daß ich mit ozonisierter Luft gearbeitet habe, und die unter diesen Bedingungen erhaltenen Reaktionen bestätige ich in allen Einzelheiten. Hr. Harries konnte und kann daher nicht meine Resultate angreifen, so lange er nicht meine Versuche unter den von mir immer angegebenen Bedingungen wiederholt. Wäre es nicht ebenso, als wollte man die Permanganatreaktion von v. Baeyer, zur Feststellung doppelter Bindungen, wiederholen, indem man statt der von Baeyer angegebenen Verdünnung eine stark konzentrierte und sogar heiße Permanganatlösung nehmen würde? Die Resultate würden natürlich verschieden sein, aber deshalb würde die Baeyersche Reaktion nichts von ihrem Wert und ihrer Wichtigkeit verlieren.

* * *

Was nun die Prioritätsfrage auf diesem Gebiet der Ozonreaktionen angeht, so übersetze ich hier wörtlich aus meiner Mitteilung vom 21. März 1903¹⁾: »Ich habe eine Reihe von Versuchen begonnen über die Einwirkung von Ozon auf Milch und verschiedene Öle, um diese zu verdicken und sikkativ zu machen; es ist mir dabei eine eigentümlich saure Reaktion des Ozons (auch wenn dieses nur aus Sauerstoff erhalten wird) aufgefallen. Ich bemerkte dann auch die Bildung einer neuen braunen Verbindung, wenn das Ozon mit festem Ätznatron in Verbindung kommt. Ich werde diese Reaktionen näher untersuchen und später darüber berichten²⁾.«

Berthelotschen Glasröhren und mit einer elektrischen Stromspannung von 10—12000 Volt; die ozonisierte Luft wird dann mit verdünnter Natronlauge gewaschen und mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. — Für große Versuche arbeite ich mit einem Siemens-Halskoeschen Apparat für industrielle Zwecke, der mit einem elektrischen Motor von 3HP betrieben wird.

¹⁾ Annuario della Società Chimica di Milano 1903, 157.

²⁾ Die saure Reaktion des Ozons hatte ich auf Lackmuspapier beobachtet, und erst aus der letzten Veröffentlichung von Manchot und Kampschulte (diese Berichte 40, 4984 [1907]) habe ich erfahren, daß A. Baeyer und Villiger die braune Verbindung mit festem Alkali schon vorher (1902) erhalten hatten. Ich möchte hier nur hinzufügen, daß die Färbung von der Temperatur sehr beeinflußt wird und mit ozonisierter Luft, unter 0°, sogar violett erscheint. — Die Nebelbildung mit Ozon habe ich manchmal auch bei der Einwirkung von ozonisierter Luft auf Nitrobenzol, Xylole usw. beobachtet.

Bis zu diesem Zeitpunkt hatte Hr. Harries noch **nichts** über Versuche mit Ozon veröffentlicht, und ich war unterdessen mit der begierigen Ozonabsorption der Ölbestandteile beschäftigt.

Die erste Arbeit von Harries auf diesem Gebiet datiert vom 8. Juni 1903¹⁾, und während es ihm möglich war, allein die Zersetzungsprodukte der Einwirkung von Ozon auf ungesättigte Verbindungen zu erhalten, sagte er von der Ölsäure nur: »Die bei der Ölsäure gewonnenen Resultate sind noch nicht ganz klar.« 1904²⁾ mußte er seinen in den vier vorhergehenden Mitteilungen niedergelegten Resultaten eine andere Erklärung geben. 1905³⁾ gibt Harries eine neue Erklärung für die Bildung der Ozonide. In keiner bis dahin erschienenen Publikation ist von der Einwirkung von Ozon auf Ölsäure wieder gesprochen worden.

Am 1. April und am 10. Juni 1905 haben Soncini⁴⁾ und ich die Veröffentlichung unserer Studien über die Einwirkung des Ozons auf Öle und ihre **Bestandteile** begonnen, gleichzeitig haben wir auch das Ozonid der Ölsäure, $C_{17}H_{33}(O_3).COOH$, und die entsprechenden Zersetzungsprodukte beschrieben und analysiert. Wir sprachen damals schon von der Ozonzahl der Öle und erwähnten eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Ozons (s. auch diese Berichte **39**, 2736 [1906]).

Erst im Jahre 1906⁵⁾ erhielten Harries und Thieme ein Ozonid der Ölsäure $C_{17}H_{33}(O_3)C \begin{smallmatrix} \text{O} = \text{O} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, das aber nicht mit dem von mir gefundenen identisch ist.

Im August 1906⁶⁾ endlich haben auch Harries und Thieme das dem meinigen gleiche Ozonid der Ölsäure gefunden.

Nach allem, was ich oben gesagt habe, glaube ich berechtigt zu sein, meine Studien auf diesem Gebiete fortzusetzen, um so mehr, als die Reaktion mit ozonisierter Luft, mit der ich immer gearbeitet habe, andere Resultate gibt, als die von Hru. Harries mit ozonisiertem Sauerstoff erhaltenen.

Es dürfte vielleicht noch angezeigt sein, kurz hervorzuheben, daß, während Hr. Harries in seiner letzten Mitteilung (diese Berichte **40**, 4906 [1907] angibt, daß er schon am 10. Juli 1906 [Inauguraldisertation (!)] von C. Thieme, Kiel] Ozon auf Stearolsäure, Ricinusöl-

¹⁾ Diese Berichte **36**, 1933 [1903].

²⁾ Diese Berichte **37**, 612 [1904]. ³⁾ Diese Berichte **38**, 1630 [1905].

⁴⁾ Annuario d. Società Chimica di Milano **1905**, 85 und **1906**, 27; sowie Chemiker-Zeitung (Cöthen) **1905**, 715.

⁵⁾ Ann d. Chem. **343**, 312 [1906]. ⁶⁾ Diese Berichte **39**, 2844 [1906].

säure und Leinölsäure einwirken ließ, ich schon am 1. April 1905¹⁾ das Ozonid der Leinölsäure erhalten hatte und die Erklärung abgab, daß ich mit der Einwirkung des Ozons auf dreifache Bindungen beschäftigt sei. Am 27. April 1906 in einer Sitzung des Internationalen Kongresses für angewandte Chemie in Rom (Band III, 67) erklärte ich noch einmal (in französischer Sprache vorgetragen), daß ich bald die Resultate des Verhaltens von Ricinusölsäure, Cholesterin und Stearolsäure u. s. w. gegen Ozon veröffentlichen würde.

Milano, den 8. Januar 1908.

104. J. Zeltner: Über die Einwirkung von Magnesium auf Bromfettsäureester. Eine neue Synthese der β -Ketonsäureester²⁾.

(Eingeg. am 7. Januar 1908; mitget. in der Sitzung am 10. Februar von Hrn. J. Houben)

Durch Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Bromfettsäureestern und Carbonylverbindungen synthetisierte Prof. S. Reformatzky die Oxysäuren. Es schien von Interesse, das Zink in dieser Reaktion durch Magnesium zu ersetzen, da ja in vielen Fällen letzteres zu besseren Ausbeuten führt. Dem Vorschlage von Prof. Reformatzky folgend, habe ich die Untersuchung der Einwirkung von Magnesium auf Bromfettsäureester und Aldehyde unternommen, aber die erwarteten Oxysäuren habe ich hierbei nicht bekommen. Deshalb habe ich zunächst die Einwirkung von Magnesium auf die bromierten Ester allein untersucht. Es resultieren dabei nach der Zersetzung mit Wasser:

1. Ester, welche den Säuren der angewandten Ester entsprechen;
2. β -Ketonsäureester;
3. hochsiedende, nicht näher untersuchte, teilweise krystallisierende Produkte.

¹⁾ Annuario della Società Chimica di Milano 1905, 85; und Chemiker-Zeitung 1905, 715. Hr. Harries möchte den Jahresbericht der Chemischen Gesellschaft in Mailand als eine Publikation hinstellen, die den meisten Chemikern unzugänglich ist (diese Berichte 39, 2845, Anm. [1906]), und könnte ja hiermit zum Teil Recht haben; aber es ist doch anzunehmen, daß ihm die deutsche »Chemiker-Zeitung« (Cöthen), die den Sitzungsbericht der Mailänder Gesellschaft regelmäßig bringt, nicht unbekannt ist. Während er gewöhnlich alle seine Arbeiten in diesen »Berichten« veröffentlicht, hat er dieses Mal mit der Arbeit von Thieme (Inauguraldissertation!) eine Ausnahme gemacht!

²⁾ Ausführlicher a. a. O.