

#### 474. E. Molinari und P. Fenaroli: Triolein-ozonid und seine Zersetzungsprodukte.

(Eingegangen am 22. Juli 1908).

Da Triolein aliphatische Doppelbindungen enthält, so bindet es bei Behandlung mit Ozon diese quantitativ, und zwar gibt es dabei, ähnlich der Ölsäure<sup>1)</sup>, ein Ozonid von besonderen Eigenschaften. Das verwendete Triolein (Kahlbaum) hatte eine Jodzahl, die der theoretisch ermittelten fast gleich kam:

$C_{57}H_{104}O_6$ . Jodzahl ber. 86.1, gef. 85.8;

und auch die Ozonzahl<sup>2)</sup> entspricht ziemlich genau der Bindung von 9 Atomen Sauerstoff durch ein Molekül Triolein (es nimmt also  $O_3$  an Stelle von je  $J_2$ -Atomen auf). — Die Lösung von Triolein in Petroleumhexan wurde mit Ozon gesättigt, und nach der Verdampfung des Lösungsmittels im heißen Luftstrom (50—55°), erhielt man eine Gewichtszunahme von 0.1791 g auf 1.0685 g Triolein (I) und von 0.0984 g für 0.5993 g Triolein (II), woraus folgt:

$C_{57}H_{104}O_{15}$  (d. h. für  $3 \times O_3$ ). Ozonzahl ber. 16.27, gef. I. 16.45, II. 16.41.

Durch diese Behandlung erhält man eine Masse von gallertartiger Konsistenz, die fast brüchig, durchscheinend und leicht gelblich gefärbt ist. Wir haben mit einem unreinen Ozonid zu tun, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist und auch mit verdünntem Alkohol nicht in Lösung geht, da es sich wahrscheinlich um eine polymerisierte Verbindung handelt<sup>3)</sup>. Dadurch, daß wir es  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade mit einer 1-prozentigen Kalilauge erhitzten und dann mit Äther auszogen, erhielten wir es rein. Das im Vakuum getrocknete Ozonid bildet ein dickflüssiges, fast gallertartiges und farbloses Öl das in Äther, Essigsäure, Benzol und Chloroform löslich ist. Es zersetzt sich bei 136°.

<sup>1)</sup> E. Molinari und E. Soncini, diese Berichte **39**, 2735 [1906]; s. a. Harries und Thieme, diese Berichte **39**, 2844 [1906].

<sup>2)</sup> P. Fenaroli, Gazz. chim. Ital. **36**, II 297 [1906].

<sup>3)</sup> In Anbetracht der vollständigen Unlöslichkeit des unreinen Triolein-ozonids im Hexan (und in anderen Lösungsmitteln) versuchten wir unter Benutzung dieses Verhaltens, das in dem Öle und im besonderen im Olivenöle enthaltene Triolein quantitativ zu trennen und zu bestimmen, indem wir das Ozonid herstellten, um so möglicherweise eine neue, charakteristische analytische Konstante für die Öle zu finden. Zu unserer großen Überraschung konstatierten wir z. B., daß die Lösung des Olivenöls im Hexan bei der Behandlung mit Ozon nicht das unlösliche, polymerisierte Ozonid gab, sondern das lösliche, nicht polymerisierte, daß daher das Triolein schwer von den anderen Glyceriden der gesättigten Verbindungen (Stearin, Palmitin etc.) zu trennen war.

0.2268 g Sbst.: 0.5949 g CO<sub>2</sub>, 0.1967 g H<sub>2</sub>O. — 0.2017 g Sbst.: 0.4860 g CO<sub>2</sub>, 0.1788 g H<sub>2</sub>O.

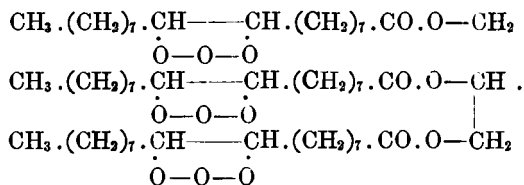
C<sub>57</sub>H<sub>104</sub>O<sub>15</sub>. Ber. C 66.46, H 10.20.  
Gef. » 65.51, 65.75, » 9.72, 9.95.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode in Benzollösung ergab:

14.121 g Lösungsmittel, 0.2754 g Substanz:  $\Delta = 0.104^\circ$ ,  
14.121 » » 0.5666 » » :  $\Delta = 0.183^\circ$ .

C<sub>57</sub>H<sub>104</sub>O<sub>15</sub>. Mol.-Gew. Ber. 1029. Gef. 938 und 1036.

Es handelt sich also um das wirkliche Ozonid des Trioleins:



Dieses Ozonid wurde zersetzt, indem wir 5 g auf dem Wasserbade  $\frac{1}{2}$  Stunde mit 20 ccm einer 30-prozentigen alkoholischen Kalilösung behandelten.

Der Alkohol wurde dann durch Verdampfen ausgetrieben und die Masse angesäuert; das Öl, das in der Hitze auf der wäßrigen Flüssigkeit schwimmt, wurde auf angefeuchtetem Filter aufgefangen. Aus der filtrierten wäßrigen Flüssigkeit scheidet man durch Abkühlung die Azelainsäure ab, die nach zweimaliger Krystallisation (aus Benzol) bei  $106^\circ$  schmilzt<sup>1)</sup>. Im Wasser bleibt Glycerin zurück, das im Verdampfungsrückstand an der Bildung von Acrolein mit Schwefelsäure in der Hitze und durch die Farbenreaktion mit Phenol und Schwefelsäure erkannt wurde. Das Öl, das auf dem angefeuchteten Filter zurückgeblieben war, wurde im Wasserdampfströme der Destillation unterworfen; im Destillat schied sich Nonylsäure ab, welche, nach nochmaliger Destillation mit Wasserdampf, bei  $251^\circ$  siedete und bei der Analyse folgende Resultate gab:

<sup>1)</sup> Da die von den verschiedenen Autoren gemachten Angaben betr. Löslichkeit der Azelainsäure in Wasser sehr verschieden sind, hielten wir es für angebracht, uns mit dieser Frage neuerdings zu beschäftigen:

100 Tle. Wasser lösen bei $15^\circ$	0.212 Tle. Azelainsäure,	
100 » » » » $22^\circ$	0.214 » »	
100 » » » » $44.5^\circ$	0.817 » »	
100 » » » » $55^\circ$	1.648 » »	

Die Löslichkeit nimmt dann rasch zu.

0.2266 g Subst.: 0.5682 g CO<sub>2</sub>, 0.2338 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 68.30, H 11.40.

Gef. » 68.39, » 11.31.

Das Öl, welches mit Wasserdampf nicht destilliert und nach der Abscheidung der Nonylsäure im Glaskolben zurückgeblieben ist, besteht aus zwei Säuren, die leicht getrennt werden können, weil die eine ein unlösliches Calciumsalz, die andere ein lösliches Calciumsalz, aber ein unlösliches Eisensalz gibt. Als wir die Säuren aus diesen Salzen frei machten, erhielten wir einmal die teigige, weiße Oxysäure C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub>, die schon von Molinari und Soncini<sup>1)</sup>, sowie von Molinari und Barosi (s. S. 2797) beschrieben und analysiert wurde; dann aber erhielten wir auch die ölige Säure C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>, deren Calciumsalz löslich ist, und welche sich mit Kaliumpermanganat quantitativ in Azelainsäure verwandelt. Auch diese Säure entspricht genau der schon von Molinari und Soncini (l. c.), sowie Molinari und Barosi (a. a. O.) beschriebenen und analysierten Säure.

Bei der Zersetzung des Trioleins in alkalischen Lösungen bilden sich Aldehyde in sehr geringen Mengen.

Bei der Zersetzung unserer Ozonide bildet sich kein Wasserstoffsperoxyd.

Zum Beweis der Zusammensetzung der Ozonide der Ölsäure und des Trioleins, die sich durch Addition von 3 Atomen Sauerstoff für jede doppelte Bindung gebildet haben, führten wir auch die Wasserstoffsperoxyd-Reaktion aus. Nach Harries ist diese für seine Ozonide, die O<sub>4</sub> gebunden enthalten, positiv, für die unsrigen ist sie hingegen negativ.

Daß bei der Zersetzung der Ozonide der Ölsäure und des Trioleins mit kochendem Wasser sich kein Wasserstoffsperoxyd bildet, folgt aus der negativen Reaktion mit Benzidin. Diese von Arnold und Mentzel<sup>2)</sup> vorgeschlagene Reaktion ist äußerst empfindlich und in diesem Falle wohl auch die einzige charakteristische, weil sich bei der Zersetzung der Ozonide immer auch Aldehyde bilden. Einige höhere Aldehyde der aliphatischen Reihe geben nämlich, wie das Wasserstoffsperoxyd, neben der bekannten Reaktion mit Ferricyankalium und Eisenchlorid, auch (zu unserer Verwunderung) die Reaktion mit Titansulfat, während kein Aldehyd die Benzidinreaktion gibt. Die positive Reaktion mit Bichromat und Äther, die Harries konstatiert hat, ist wahrscheinlich anderen Substanzen zuzuschreiben. Die Reaktion mit Benzidin haben wir dann

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 2741 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 1324, 2902 [1902].

noch kontrolliert, indem wir dem mit Wasser gekochten Ozonid (das mit Benzidin negative Reaktion gab) sehr geringe Mengen Wasserstoffsperoxyds zumischten; dabei zeigte sich die Benzidinreaktion sehr deutlich. Zur größeren Sicherheit haben wir verschiedene Aldehyde, die auch mit Wasser emulsiert wurden und geringe Mengen Wasserstoffsperoxyd beigemischt enthielten, der gleichen Reaktion unterworfen. Die Benzidin-Reaktion war positiv, auch wenn die Flüssigkeit mit Titansulfat eine viel schwächere Färbung gab als das mit Wasser zersetzte Ozonid.

Endlich haben wir noch, um sicher zu sein, daß kein Wasserstoffsperoxyd im Zersetzungsprodukte der Ozonide war; den von dem mit Wasser gekochten Ozonid nach Abkühlung abfiltrierten, löslichen, wäßrigen Teil der charakteristischen Reaktion unterworfen. Auch hier hatten wir positive Reaktion mit Bichromat und Titansulfat und negative mit Benzidin. Wir haben uns dann eine verdünnte wäßrige Lösung von Wasserstoffsperoxyd hergestellt, die mit Titan eine Färbung von wenigstens gleicher Tiefe wie die von zersetztem Ozonid abfiltrierte wäßrige Flüssigkeit gab. Weiter kochten wir dann gleichzeitig gleiche Mengen der beiden Flüssigkeiten in Gegenwart von Platinschwarz, um das Wasserstoffsperoxyd zu zersetzen. Nach 15 Minuten waren alle charakteristischen Reaktionen in der Lösung des Wasserstoffsperoxyds verschwunden, während Titan und Bichromat auf das Filtrat des Ozonids noch deutlich reagierten, auch noch nach weiterem 20 Minuten langem Kochen mit Platin, was ein Beweis dafür ist, daß diese Reaktionen nicht von der Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd abhängig sind, sondern von anderen Substanzen bedingt werden.

#### Neue chemische Konstanten zur Analyse der Fette und Öle.

a) Jodzahl der Ozonide von Ölsäure, Elaidinsäure und Triolein: Löst man diese Ozonide in Alkohol, event. mit einigen Tropfen Chloroform, und gibt eine kalte alkoholische Lösung von Jodkalium hinzu, so wird viel Jod frei<sup>1)</sup>. Wir suchten daher mit Hilfe dieser Reaktion direkt die Menge der Ölsäure oder des Trioleins zu bestimmen, die in einer Mischung verschiedener Fettsäuren oder in den verschiedenen Fetten und Ölen enthalten ist. Bei der Ausführung stießen wir aber auf verschiedene Schwierigkeiten. Das

---

<sup>1)</sup> Nach C. Harries (Ann. d. Chem. **343**, 324 [1905]) geben die Ozonide die Reaktion der Peroxyde, indem sie Jod aus Kaliumjodid frei machen.

Jod, das zu Anfang der Operation und in der Kälte in großen Mengen frei wird (in ca. 1 Stunde), wird dann zum Teil wieder absorbiert, so daß es nicht mehr möglich ist, seine Menge genau festzustellen. Arbeitet man aber mit heißer Lösung, so geht die Absorption so weit, daß alles vorher frei gemachte Jod wieder vollständig gebunden wird. Das Ölsäure-ozonid setzte bei einer Probe (I) in der Kälte nach einer halben Stunde aus Jodkalium 39.03% Jod in Freiheit, nach 24 Stunden belief sich das freigemachte Jod insgesamt auf 39,65%; bei einer anderen Probe (II) erhielten wir in der Kälte nach 1 Stunde 38.97% Jod und in 24 Stunden bis 39.49%; bei einer dritten Probe (III) in der Kälte nach 6 $\frac{1}{2}$  Stunden 38.77, in einer letzten Probe (IV) in der Kälte nach 24 Stunden 37.15%. Wenn für jedes Ozonmolekül ein Atom Jod freigemacht wird, so haben wir eine berechnete Jodzahl von 38.45, welche gut mit unseren Jodzahlen übereinstimmt.

Auch daß Triolein-ozonid zeigt diese Eigenschaft, wenn auch, dank seiner großen Beständigkeit, in viel geringerem und unregelmäßigerem Maße. Zersetzten wir ebenfalls das Ozonid der Fettsäuren des Olivenöls mit Jodkalium in Gegenwart einer titrierten Thiosulfatlösung, um das frei werdende Jod sofort zu binden, so erhielten wir unter sich verschiedene Resultate, weil sie vom Alter des Ozonids, von der Konzentration der Ozonidlösungen und der Temperatur beeinflusst wurden.

Die Jodzahl der Ozonide kann ohne jeden Zweifel in der Analyse der Öle sehr gute Dienste leisten, wenn es gelungen sein wird, alle Ursachen zu beseitigen, welche bis heute von schädlichem Einfluß sind und zu schwankenden Resultaten führen.

b) Verseifungszahl der Ozonide: Wir versuchten noch auf anderem Wege, zur direkten Bestimmung der Ölsäure, die mit anderen Fettsäuren gemischt ist, zu gelangen, und zwar vermittelt der direkten Gewichtsbestimmung der Zersetzungsprodukte ihres Ozonids (Nonylsäure, Azelainsäure etc.), aber wir erhielten keine übereinstimmenden und für analytische Zwecke befriedigenden Resultate.

Mit besserem Erfolg versuchten wir die Bestimmung der Verseifungszahl des Ozonids der Ölsäure und des Trioleins, welche auch dann zu immer übereinstimmenden Resultaten führte, wenn wir unter ganz verschiedenen Operationsbedingungen arbeiteten (Konzentration der alkoholischen Kalilösung, Überschuß an Alkali, Dauer der Erwärmung etc.). Für das Triolein-ozonid fanden wir als Verseifungszahl 276.5 (Durchschnitt verschiedener Bestimmungen), für das Ozonid des reinen Olivenöls 223.7. Da die Verseifungszahl der Ozonide bedeutend höher als die der entsprechenden nicht ozonisierten Ver-

bindungen ist (Verseifungszahl von Olivenöl 185—196), so glauben wir, daß diese Probe von praktischem Nutzen bei der Analyse der Fette werden kann, und wir behalten uns daher vor, unsere Versuche durch Verseifen anderer Ozonide fortzusetzen.

Milano, Laboratorio della Società d'Incoraggiamento d'Arti e Mestieri.

#### 475. E. Molinari und C. Barosi: Die Zersetzungsprodukte des Ölsäure-ozonids.

(Eingegangen am 22. Juli 1908.)

Nach Harries<sup>1)</sup> sind die primären Zersetzungsprodukte des Ölsäure-ozonids mit heißem Wasser ausschließlich Wasserstoffsperoxyd, Azelainsäurehalbdehyd und Nonylaldehyd.

Nach Molinari und Soncini<sup>2)</sup>, sowie Molinari und Fenaroli (s. voranstehende Mitteilung) erhält man hingegen auf trockenem und besser noch auf nassem Wege kein Wasserstoffsperoxyd; es bilden sich Aldehyde in geringen Mengen, während hauptsächlich Azelainsäure, Nonylsäure und zwei andere hochmolekulare Säuren  $C_{18}H_{32}O_6$  und  $C_{18}H_{36}O_3$  auftreten.

Um nun festzustellen, ob diese vier Säuren eventuell Oxydationsprodukte der Aldehyde wären, nahmen wir uns vor, die Ozonide in Gegenwart von Kaliumbisulfit zu zersetzen, da dieses mit Sicherheit jede eventuelle Oxydation ausschließt, die Aldehyde fixiert und es ermöglicht, die Säuren, die sich als direkte Zersetzungsprodukte bilden, unverändert abzuschneiden.

Bevor wir diesen neuen Prozeß anwendeten, haben wir feststellen wollen, bis zu welchem Grade die Aldehyde veränderungsfähig sind, die sich, sei es nun in Gegenwart von heißen Alkalien, sei es mit Wasserstoffsperoxyd oder endlich mit Wasserstoffsperoxyd und Kaliumbisulfit zusammen bilden.

In letzterem Falle zeigte es sich, daß Wasserstoffsperoxyd, solange Kaliumbisulfit im Überschuß vorhanden ist, noch eher als die Aldehyde oxydiert wird. Bei einem anderen Versuch haben wir 2.75 g wenig oxydierten Nonylaldehyds mit einem Überschuß von verdünnter Natronlauge behandelt und ihn dann 3 Stunden lang der Destillation im Wasserdampfstrom unterworfen. Wir erhielten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 2846, 3734 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 39, 2738 [1906].