

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 Harries¹⁾ sind die primären Zersetzungsprodukte des Ölsäure-ozonids mit heißem Wasser ausschließlich Wasserstoffsperoxyd, Azelainsäurehalbdehyd und Nonylaldehyd.

Nach Molinari und Soncini²⁾, 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

¹⁾ Diese Berichte 39, 2846, 3734 [1906].

²⁾ Diese Berichte 39, 2738 [1906].

dabei im Destillat 2.04 g unveränderten Aldehyd, d. h. also mehr als 80 %.

Endlich haben wir noch 2.92 g wenig oxydierten Nonylaldehyds mit einem Überschuß von Wasserstoffsperoxyd und verdünnter Natronlauge behandelt und 3 Stunden lang im Wasserdampfströme destilliert. In der destillierten Flüssigkeit konstatierten wir noch 30 % unveränderten Nonylaldehyd.

Aus allem folgt, daß der Nonylaldehyd, selbst bei Gegenwart von Alkalien und heißen Oxydationsmitteln, ziemlich beständig ist.

Ölsäure-ozonid: Es wurde nach der üblichen Methode hergestellt¹⁾. Wenn es rein ist, bildet es ein sehr dickes, leicht gelblich gefärbtes Öl, das bei 18° ein spez. Gewicht von 1.0218 und bei 22° von 1.0205 hat (Wasser = 1). In Benzol und Chloroform ist es leicht löslich, löslich in Schwefelkohlenstoff und absolutem Alkohol, wenig löslich in Hexan und fast unlöslich in kaltem Petroleumäther. Das Ozonid wird gereinigt, indem man es gut mit kaltem Petroleumäther wäscht und die letzten Rückstände des Lösungsmittels im Vacuum bei 40—50° in Gegenwart von Paraffin oder Fett entfernt. Das so gereinigte Ozonid fixiert kein Jod mehr, macht vielmehr Jod aus Jodkalium frei (s. vorhergehende Mitteilung).

Zersetzung des Ölsäure-ozonids bei Gegenwart von Kaliumbisulfit: Man erwärmt das Ozonid auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 2 Stunden lang mit dem doppelten Gewicht einer fast gesättigten Kaliumbisulfitlösung. Nach Abkühlung extrahiert man die Flüssigkeit zweimal mit Äther, um die freien Säuren (A), die sich direkt bei der Zersetzung des Ozonids gebildet haben, abzuscheiden. Im wäßrigen Rückstand bleiben dabei die Aldehyde als lösliche Bisulfitverbindungen, sowie auch ein Teil der Azelainsäure, die etwas im Wasser löslich ist, zurück.

Hat man aus den Säuren A den Äther ausgetrieben, so extrahiert man die Azelainsäure mit heißem Wasser, aus dem sie durch Abkühlung (Schmp. 102°) auskristallisiert. Der im Wasser unlösliche Teil besteht aus zwei Säuren, die leicht von einander zu trennen sind, weil die eine (D) ein unlösliches, die andere (E) ein lösliches Calciumsalz und ein gelbbraunes, im Wasser unlösliches Eisensalz bildet.

Die nach der Abscheidung der Säuren A zurückgebliebene Kaliumbisulfitlösung wird mit einem Überschuß von verdünnter Schwefelsäure behandelt; man erwärmt dabei im Vakuum auf 50—60°, um die vollständige Entfernung der schwefligen Säure zu beschleunigen.

¹⁾ Diese Berichte 39, 2737 [1906].

Die wäßrige Emulsion des Aldehyds und der zurückgebliebenen Säure wird schnell abgekühlt und mit der genau nötigen Natronlaugenmenge neutralisiert, um die Säuren und die Halbaldehyde als Salze zu fixieren. Man schüttelt hierauf mit Äther, um die einfachen Aldehyde (F) zu extrahieren. Die zurückgebliebenen Halbaldehyde (G) und Säuren werden mit Schwefelsäure frei gemacht und mit Äther ausgezogen. Den letzten wäßrigen Mutterlaugen setzt man auch die Waschwässer des letzten ätherischen Auszuges zu, konzentriert die Lösung ein wenig, neutralisiert genau mit Schwefelsäure und fällt die darin enthaltenen Säuren, die zum Teil durch Oxydation der Aldehyde entstehen, mit Eisenchlorid.

Diese letzteren Säuren machen ca. 9 % des Ozonids aus und bestehen aus einer Mischung von einer Säure, die ein lösliches Calciumsalz bildet (C), und aus einer Säure, deren Calciumsalz unlöslich ist (C I).

Die Ausbeute ist nicht sehr befriedigend, weil fast alle Zeretzungsprodukte des Ölsäure-ozonids und die entsprechenden Salze mehr oder weniger in Wasser löslich sind und zum Teil mit den Mutterlaugen oder mit den Waschwässern verloren gehen. Die Durchschnittsausbeute verschiedener Versuche ist folgende gewesen: 35—40 % Säuren (wovon wenigstens ein Drittel im Wasser lösliche Azelainsäure) und 33—35 % Aldehyde, wovon ca. ein Drittel Halbaldehyde sind.

Untersuchung der Säuren.

Aus der Mischung der Säuren A (s. oben) wird zuerst mit heißem Wasser die Azelainsäure ausgezogen. Nach zweimaliger Umkrystallisation schmilzt diese Säure bei 105°. Sie wurde schon von Molinari und Soncini¹⁾ analysiert. Unterwirft man den Rückstand der Destillation im Wasserdampfstrom, so wird flüchtige Nonylsäure (ca. 8 % vom Gewicht des Ozonids) abgeschieden. Diese Nonylsäure siedet bei 250°. Auch diese Säure wurde schon von Molinari und Soncini analysiert (loc. cit.). Der Rückstand, nach Abscheidung der Azelain- und Nonylsäure, wird in Alkalien bis zur Neutralisation gelöst; bei 40° bildet sich durch Zusatz von Chlorcalcium das Calciumsalz. Auf dem Filter wird das unlösliche Calciumsalz gesammelt, während das lösliche Calciumsalz im Filtrat ist und mit Eisenchlorid das unlösliche Eisensalz gibt. Aus letzterem wird durch Schwefelsäure die entsprechende Säure freigemacht, die mit Äther extrahiert wird. Sie stellt ein dickes gelblich-braunes Öl (H) dar (ca. 3 % vom Gewicht des Ozonids).

¹⁾ Diese Berichte 39, 2740 [1906].

Aus dem unlöslichen Calciumsalze wird eine Mischung von Säuren frei gemacht, die durch fraktionierte Destillation im Vakuum von einander getrennt werden: bei 170—180° unter 35 mm Druck destilliert die Nonylsäure über, die vorher mit Wasserdampf nicht vollständig abgeschieden wurde, und jetzt bei gewöhnlichem Druck bei 255° destilliert; im Gewicht repräsentiert sie 8 % des Ozonids. Zwischen 220—250° bei 35 mm Druck fängt man eine andere Säure als weiße Paste auf, die, im Vakuum für sich destilliert, etwas Nonylsäure gibt und außerdem bei 220—245° wieder die oben erwähnte Säure (weiße Paste). Letztere Säure repräsentiert ca. 20—22 % vom Gewicht des Ozonids. Bei allen Destillationen im Vakuum erhält man einen braunen, in Alkalien unlöslichen, in Äther löslichen Rückstand (ca. 3 % vom Gewicht des Ozonids), der vielleicht einen polymerisierten Halbaldehyd darstellt, der zum Teil zusammen mit den Säuren aus dem mit Bisulfit zersetzten Ozonid extrahiert wurde.

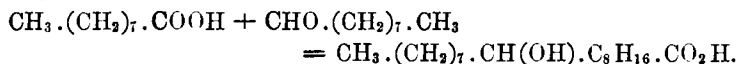
Die weiße Paste bildet mit wenig Ätznatronlösung ein lösliches Natriumsalz; mit einem Überschuß von Alkalien wird es unlöslich (auch in vielem Wasser) und ist daher leicht zu reinigen und von den anderen Säuren zu trennen (mit Kalilauge vollzieht sich die Trennung nicht so gut wie mit Natronlauge). Die reine Säure, die aus dem ersten Natriumsalz ausgeschieden wurde, schmilzt bei 41°. Kaliumpermanganat wirkt kaum auf sie ein. Bei der Analyse hat sie folgende Resultate ergeben:

0.1936 g Sbst.: 0.5146 g CO₂, 0.2102 g H₂O.

C₁₈H₃₆O₃. Ber. C 72.00, H 12.00.

Gef. » 72.49, » 12.14.

Diese Substanz ist also nichts anderes als die Oxysäure, die schon von dem einen von uns¹⁾ studiert wurde. Ihre Konstitution kann man sich erklären, wenn man sie sich aus einer Art Aldol-Kondensation von einem Molekül Nonylsäure mit einem Molekül Nonylaldehyd entstanden denkt:

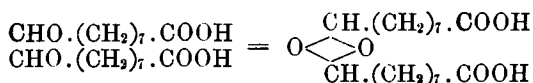


Es wäre also eine Oxy-stearinsäure: C₁₈H₃₆O₃.

Die Anwesenheit der Hydroxylgruppe erklärt das Verhalten dieser Säure gegen Alkalien, und zwar ist sie löslich, wenn nur die Carboxylgruppe in ein Salz übergeführt wurde, während sie im Überschuß von Alkalien unlöslich ist, weil auch die Hydroxylgruppe Salzcharakter annahm. Die Anwesenheit der letzteren Gruppe ist ebenso durch die Tatsache bestätigt, daß sie durch eine Acetylgruppe ersetzt werden

¹⁾ Molinari und Soncini, diese Berichte 39, 2741 [1906].

kann. Die andere Säure (H), die ein lösliches Calciumsalz gibt, kann durch direkte Oxydation mit Kaliumpermanganat quantitativ in Azelainsäure übergeführt werden. In allen ihren Eigenschaften stimmt sie vollständig mit der schon von Molinari und Soncini (l. c.) beschriebenen und analysierten Säure überein, und ihr ganzes Verhalten berechtigt zu der Annahme, daß sie durch Kondensation von zwei Molekülen Semialdehyd entstanden ist:



(s. auch die Konstitutionsformel A: Diese Berichte **39**, 2741 [1906]).

Sie wäre demnach eine Art zweibasischer Bioxybiazelainsäure oder richtiger ein Azelainsäurealdol: $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_6$.

Untersuchung der Aldehyde.

1. Die einfachen Aldehyde sind, nachdem sie mit Schwefelsäure und Äther aus der löslichen Bisulfitverbindung abgeschieden und in der Fraktion F (s. oben) von einander getrennt wurden, im Bisulfit nicht mehr löslich und auch in Alkalien unlöslich, was ein Beweis dafür ist, daß sie nicht oxydiert, sondern einfach polymerisiert wurden. Im Vakuum (50 mm) destilliert, geht zuerst bei 85–105° eine dicke Flüssigkeit V über, die schnell fest wird und dann eine weiße, krystallinische Masse darstellt (ca. 2.5 % vom Gewicht des Ozonids), die bei 28° schmilzt, in Wasser, Alkalien und Bisulfit unlöslich, in Chloroform und Äther hingegen löslich ist, und nur eine äußerst schwache Aldehydreaktion gibt. Zwischen 160–230° destilliert ein anderes flüssiges Produkt Z (ca. 15 % vom Gewicht des Ozonids).

Das in Chloroformlösung bestimmte Molekulargewicht der Substanz V ist 347 und 346 (bis hinunter auf 267 und 253 . . .). Bei der Analyse fanden wir folgende Werte:

0.1720 g Subst.: 0.4772 g CO_2 , 0.1942 g H_2O . — 0.2206 g Subst.: 0.6120 g CO_2 , 0.2543 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$. Ber. C 75.98, H 12.76.

Gef. » 75.67, 75.66, » 12.63, 12.85.

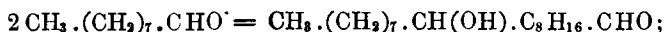
Es handelt sich also um Paranonylaldehyd ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$)₃, der durch Kondensation von 3 Molekülen Nonylaldehyd entsteht. Diese Substanz bildet sich nicht, wenn man das Ozonid mit Wasser und Alkalien zersetzt.

Das Produkt Z (s. oben) wurde bei gewöhnlichem Druck in einer Atmosphäre von Kohlensäure erneut destilliert, aber nur ein kleiner Teil (X) geht bei 190° über, der Rest destilliert nicht. Wir behalten uns vor, diesen später separat zu studieren.

Mit dem kleinen Destillat (X) stellten wir das Semicarbazon dar, eine weiße, krystallinische Masse (aus Methylalkohol). Dieses schmilzt bei 54° und hat das Molekulargewicht 360 (Siedemethode mit Chloroform). Beim Verbrennen des Semicarbazons erhielten wir folgende Resultate:

I. 0.0940 g Sbst.: 0.01132 g N. — II. 0.1602 g Sbst.: 0.01934 g N.
 $C_{19}H_{39}N_3O_2$. (Mol.-Gew. 341). Ber. N 12.33. Gef. N I. 12.04, II. 12.07.

Es handelt sich also um ein Semicarbazon mit einer Aldolgruppe, die bei der Kondensation von zwei Nonylaldehydmolekülen entsteht:



dem Semicarbazon entspricht dann die Formel:



2. Halbaldehyde sind in der Fraktion G (s. oben) enthalten; sie bilden ein dickes, braunes Öl, das jedoch mit dem Schiffschen Reaktiv eine schwache Aldehydreaktion gibt, sich nicht mehr im Bisulfit löst und kein Semicarbazon gibt; es löst sich etwas in Alkalien. Wahrscheinlich handelt es sich um Oxydations- oder Kondensationsprodukte des Azelainsäurehalbaldehyds, weil sich bei langem Kochen mit Wasser ca. 50% Azelainsäure ausscheiden. Der unlösliche Rückstand besteht aus 2 Säuren, nämlich aus einer, die ein lösliches Calciumsalz gibt und Azelainsäurealdol ist, da die Oxydation mit Permanganat Azelainsäure ergab (s. oben), und aus einer anderen, die ein unlösliches Calciumsalz gibt und vielleicht aus einer Mischung von zweibasischen Säuren besteht, die sich durch Lösungsmittel trennen lassen: Ein Teil war in Chloroform, ein anderer in Benzol löslich, und ein dritter Teil bildete den in diesen Solvenzien unlöslichen Rückstand. Die Molekulargewichte lagen zwischen $310-400^{\circ}$, was beweist, daß es sich auch hier um Kondensationsprodukte der Halbaldehyde oder der entsprechenden Säure handelt, die später noch untersucht werden müssen.

Man sieht also, daß bei der Zersetzung des Ölsäure-ozonids mit Bisulfitlösung außer der erwähnten Säure auch mehrere Kondensationsprodukte der einfachen Aldehyde und der Halbaldehyde entstehen; diese Tatsache dürfte für die Erklärung einiger wichtigen Synthesen in Pflanzen- und Tierorganismen, die sich bei der Umwandlung der Fette und Öle vollziehen, von Interesse sein.

Mailand, im Juni 1908, Chem. Laboratorium der Gesellschaft für Förderung der Künste und Gewerbe.