

515. C. Harries und Karl Haeffner: Über Ozonide der einfachen Olefine.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 15. August 1908.)

Es war früher nicht möglich, die Ozonide der einfachen Olefine zu isolieren. Die gasförmigen Olefine explodieren nämlich beim Zusammentreffen mit Ozon schon bei sehr niedriger Temperatur¹⁾, Amylen und Hexylen entzündeten sich unter Abscheidung von Kohle.

Das Prinzip, welches zur Lösung dieser Aufgabe führte, ist sehr einfach und beruht darauf, daß man, wie der eine von uns in Gemeinschaft mit Tank²⁾ bereits mitgeteilt hat, den niedrig siedenden Kohlenwasserstoff mit einem gegen Ozon indifferenten, niedrig siedenden Lösungsmittel sehr stark verdünnt. So konnte das bei 44° siedende Cyclopenten zu 80 % und jetzt Amylen und Hexylen in ähnlicher Ausbeute in das zugehörige Ozonid übergeführt werden.

Nach diesen Resultaten gingen wir zu dem Versuch über, auch die gasförmigen Olefine, wie Äthylen und Propylen, zu ozonisieren; das Gelingen dieser Operation hing nur davon ab, ob sich das richtige Lösungsmittel für diese Kohlenwasserstoffe auffinden ließ, da Hexan und Tetrachlorkohlenstoff nicht verwendet werden konnten. Flüssiges, bei -38° siedendes Propylen läßt sich nun gut in Chloräthyl ozonisieren; das letztere wird dabei selbst nur sehr wenig angegriffen, wegen der großen Flüchtigkeit der Stoffe muß aber mit Äther-Kohlensäure gekühlt werden. Wir sind überzeugt, daß sich nach einem ähnlichen, etwas modifizierten Verfahren auch das Äthylen selbst ozonieren lassen wird.

Die Ozonide dieser Olefine sind, einmal isoliert, gut haltbare Öle, das Propylen-ozonid krystallisiert bei niedrigerer Temperatur. Sie lassen sich im Vakuum unzersetzt destillieren, jedoch ist diese Operation mit großer Gefahr verbunden, denn ein wenig überhitzt, explodieren sie mit großer Heftigkeit.

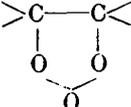
Es scheint, daß immer zwei Modifikationen auftreten, eine dickölige und eine leicht flüssige Form; die letztere entsteht aus der ersteren durch Destillation oder Erhitzen im Vakuum. Sie unterscheiden sich durch Brechungsindex und spezifisches Gewicht, und wir glaubten zuerst, daß es sich um eine Polymerie handle. Indessen stehen mit dieser

¹⁾ Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. [1] 66, 282 [1855]; Hautefeuille, Chappuis, Compt. rend. 94, 1249 [1882]; Maquenne, Bull. Soc. Chim. [2] 37, 298 [1882].

²⁾ Diese Berichte 41, 1703 [1908].

Annahme die Ergebnisse der Elementaranalysen und der Molekulargewichtsbestimmung nicht in Einklang. Diese deuten vielmehr darauf hin, daß die dickflüssigen Ozonide durch Anlagerung von mehr Sauerstoff, als dem Molekül des Ozons entspricht, entstanden sind, während die destillierten Produkte normale Ozonide sind. Indessen muß man zurzeit vorsichtig sein, endgültige Schlußfolgerungen aus diesen Resultaten zu ziehen, da die nicht destillierten Produkte keinem einwandsreien Reinigungsprozeß unterworfen werden konnten.

Bemerkenswert sind im Hinblick auf die Konstitution der Ozonide die Ergebnisse der refraktometrischen Untersuchung. Das Nächstliegende war wohl zu erwarten, daß die drei Sauerstoffatome

ätherartig verkettet seien:  , indessen ist dies nicht der

Fall. Es hat sich vielmehr herausgestellt, daß ein Sauerstoffatom verschieden von den beiden anderen gebunden sein muß; es stimmen nämlich die für ein Carbonylsauerstoff und zwei Äthersauerstoff berechneten Werte der Molrefraktion und -dispersion sehr genau mit den gefundenen überein. Ehe wir aber hieraus für eine neue Formulierungsweise der Ozonide Konsequenzen ziehen, möchten wir umfassendere Resultate abwarten.

Experimenteller Teil.

Amylen-ozonide. Man löst 10 g Amylen (Trimethyl-äthylen von Kahlbaum) in ca. 400—500 ccm über Natrium getrocknetem Hexan und kühlt während des Ozonisierens mit Kältemischung. Da das Hexan selbst durch Ozon angegriffen wird, so prüft man von Zeit zu Zeit mit Brom und Eisessig, ob noch Entfärbung zu beobachten ist. Da das Amylen sehr begierig Ozon aufnimmt, so ist nur eine Veränderung des Hexans zu befürchten, wenn man zu lange ozonisiert. Wir gebrauchten in der Regel 3½ Stunden mit einem mäßig schnellen Ozonstrom von 8—10-prozentigem Ozon. Benutzt man weniger als die oben angegebene Menge Hexan, so tritt eine sehr eigentümliche Erscheinung auf: es verbrennt das Amylen ganz plötzlich im Hexan, und die ganze Lösung wird durch abgeschiedene Kohlepartikel schwarz gefärbt.

Nach beendeter Ozonisation wird das Amylen-ozonid durch Destillation im Vakuum vom Hexan befreit, wobei die Temperatur des Wasserbades auf 20—30° gehalten wurde. Der farblose, dickölige Rückstand, der die typischen Ozonidreaktionen anzeigt, wurde dann noch mehrere Tage über Schwefelsäure und Paraffin im Vakuum zur

Entfernung letzter Reste von Kohlenwasserstoffen stehen gelassen. Die Ausbeute betrug 14 g aus 10 g Amylen.

Man erhält aber von dem so behandelten Produkte bei der Analyse unter einander schwankende Werte; dies erklärt sich daraus, daß in dem Öle etwas Aceton-superoxyd und auch Essigsäure enthalten ist. Da der Sirup von allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht aufgenommen wird, so kann man Fällungen zur Reinigung nicht anwenden.

Um von der Essigsäure und dem Acetonsuperoxyd zu befreien, schlugen wir zweierlei Wege ein. Einnmal erhitzen wir den Sirup im Vakuum so lange, bis das Thermometer im Destillierkolben auf 60° stieg. Dabei destillierten Acetonsuperoxyd, welches sich im Kühlrohr krystallinisch abschied, Essigsäure und etwas unzersetztes Ozonid über. Der Rückstand schäumt stark, und es hat den Anschein, als wenn sich Gas entwickelte. An diesem Punkt brachen wir die Destillation ab und behielten etwa zwei Drittel des angewandten Materials im Kolben als farblose bewegliche Flüssigkeit zurück.

Unterwarf man dieses Produkt nunmehr der Elementaranalyse, so erhielt man Werte, die auf ein »Normales Ozonid« hinweisen.

0.1329 g Sbst.: 0.2526 g CO₂, 0.10 g H₂O.

C₅H₁₀O₃. Ber. C 50.84, H 8.47.

Gef. » 51.83, » 8.36.

Das andere Mal behandelten wir das Rohozonid, da es stark saure Reaktion anzeigte, mit Wasser und Natriumbicarbonat, nahmen darauf das sich nicht lösende Liquidum mit Äther auf und verdunsteten denselben. Bei längerem Stehen im Vakuumexsiccator scheidet sich das Acetonsuperoxyd krystallinisch ab, und man kann durch Dekantieren von ihm trennen.

Bei der Analyse erhielten wir übereinstimmende Werte, indessen liegen sie in der Mitte zwischen den für die Anlagerung von O₃ und O₄ berechneten Zahlen.

0.3225 g Sbst.: 0.5598 g CO₂, 0.2494 g H₂O. — 0.1216 g Sbst.: 0.2108 g CO₂, 0.0908 g H₂O.

C₅H₁₀O₃. Ber. C 50.84, H 8.47.

Gef. » 47.34, 47.28, » 8.65, 8.35.

C₅H₁₀O₄. Ber. C 44.77, » 7.76.

Dieses Ozonid unterscheidet sich in vielen Punkten von dem zuerst beschriebenen: Brechungsindex und spez. Gewicht sind anders, besonders aber ist es charakterisiert durch seine viel größere Explosivität.

Die Hexylen-ozonide¹⁾ werden ganz analog bereitet und verhalten sich in vielen Beziehungen ähnlich wie die Amylen-ozonide. Das Hexylen-ozonid ist zuerst dickflüssig und siedet unter 12 mm Druck bei 60° ganz konstant zu einem leicht beweglichen Öle. Gegen den Schluß der Operation treten häufig sehr heftige Explosionen ein, und man darf infolgedessen nur kleine Portionen auf einmal destillieren. Hieraus erklärt sich, daß nicht ganz genau stimmende Analysenwerte erhalten wurden; indessen zeigen sie doch sicher an, daß ein normales Ozonid vorliegt.

0.131 g Sbst.: 0.2552 g CO₂, 0.1082 g H₂O. — 0.1184 g Sbst.: 0.2382 g CO₂, 0.0970 g H₂O.

C ₆ H ₁₂ O ₃ .	Ber. C 54.54,	H 9.99.
	Gef. » 53.13, 54.86,	» 9.02, 9 16.
C ₆ H ₁₂ O ₄ .	Ber. » 48.65,	» 8.62.

Sowohl die Amylen-ozonide, wie die Hexylen-ozonide lassen sich merkwürdig schwer durch Wasser spalten.

Propylen-ozonid.

3 g verflüssigtes Propylen, CH₃.CH:CH₂, werden in 100 g Chloräthyl gelöst und unter Kühlung mit Kohlensäure-Äther ozonisiert. Wir brauchten hierbei die Vorsicht, nicht zu hohe Ozon-Konzentrationen anzuwenden und außerdem das Ozon vor dem Zusammenreffen mit der Mischung einen stark gekühlten Schlangenkühler passieren zu lassen. Nach 1½ Stunden ist gewöhnlich das Ende der Operation erreicht; man dunstet das Chloräthyl ab und erhält als Rückstand ein dünnflüssiges Liquidum von stechendem, äußerst charakteristischem, betäubendem Geruch. Dieses Liquidum erstarrt bei 40° zu einer weißen Krystallmasse. Der Siedepunkt liegt unter 19.5 mm Druck bei 29—30°. Der Siedekolben wurde hierzu in ein Wasserbad von 48—50° gestellt, die Vorlage, wegen der großen Flüchtigkeit der Substanz, mit Äther-Kohlensäure gekühlt.

Das Propylen-ozonid verbrennt auf dem Platinspatel langsam mit stark rußender Flamme; im Reagenrohr wenig überhitzt, explodiert es mit beispielloser Heftigkeit.

Das Propylen-ozonid konnte wegen seiner Gefährlichkeit noch nicht der Elementaranalyse unterworfen werden; es ist aber kein Zweifel, daß uns ihre Ausführung gelingen wird.

¹⁾ Das Hexylen wurde bezogen von C. A. F. Kahlbaum, es scheint nach unseren Ermittlungen in der Hauptsache aus CH₂:CH.CH₂.CH₂.CH₃ oder CH₂:CH.CH(CH₃)₂ zu bestehen.

In Wasser sinkt das Propylen-ozonid zuerst zu Boden, zersetzt sich aber nach kurzer Zeit ziemlich schnell. Die Lösung gibt eine sehr starke Reaktion auf Wasserstoffsperoxyd. Eine ausführlichere Beschreibung werden wir an anderer Stelle mitteilen.

**516. G. Lockemann und E. Weiniger: Über
die Einwirkung von Halogenen und Halogenwasserstoffen
auf Phenylhydrazin.**

[Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Laboratorium für
Angewandte Chemie der Universität Leipzig.]

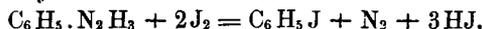
(Eingegangen am 15. August 1908.)

Gelegentlich eines Versuches, Phenylhydrazin mit einer jodhaltigen Verbindung in Reaktion zu bringen, beobachteten wir nach längerem Erhitzen der absolut-ätherischen Lösung die Abscheidung kleiner, farbloser Krystalle, welche bei 137° schmolzen und sich bei näherer Prüfung als eine Jodwasserstoffverbindung des Phenylhydrazins erwiesen. Wurde als Lösungsmittel Alkohol oder ungetrockneter Äther verwendet, so schied sich nichts aus. Da sich das Produkt von eigenartiger Zusammensetzung erwies, so haben wir im allgemeinen die Einwirkung von Halogenen und Halogenwasserstoffen auf Phenylhydrazin näher untersucht.

I. Einwirkung von Jod und Jodwasserstoff auf Phenylhydrazin.

Emil Fischer ¹⁾ beobachtete, daß sich Jod beim Schütteln mit einer wäßrigen Emulsion von Phenylhydrazin ohne Gasentwicklung löst, während Diazobenzolimid abgeschieden wird und der größte Teil des Phenylhydrazins als jodwasserstoffsäures Salz in Lösung geht. Bei abwechselndem, vorsichtigem Zusatz von Kalilauge und Jod tritt alles Phenylhydrazin in Reaktion, und als Endprodukte ergeben sich: Diazobenzolimid, Anilin und wenig jodhaltige harzige Substanz: $2C_6H_5.N_2H_3 + 2J_2 = C_6H_5N_3 + C_6H_5.NH_2 + 4HJ$.

Nach Ernst v. Meyer ²⁾ verläuft die Reaktion wesentlich anders, wenn man Phenylhydrazin auf überschüssiges Jod (Jod-Jodkalium-Lösung) allmählich einwirken läßt. Unter Stickstoffentwicklung scheidet sich dann Monojod-benzol aus:



¹⁾ Diese Berichte **10**, 1335 [1877].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **36**, 115 [1887].