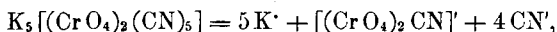


Angew. Substanz	t	t <sub>0</sub>	$\alpha$	n	Mittel n
0.0913	0.213	0.0304	0.68	9.8	10.2
0.2674	0.553	0.0872	0.59	10.0	
0.4214	0.850	0.1364	0.54	10.7	

Das Salz ist also bei vollkommener Dissoziation in 10 Ionen zerfallen entsprechend der Gleichung



damit steht in Einklang, daß die wäßrige Lösung stark nach Blausäure riecht und die typischen CN'-Reaktionen zeigt.

**560. C. Harries und Hans von Splawa Neymann:  
Über die Zersetzungsgeschwindigkeit der Ozonide einiger  
cyclischer Kohlenwasserstoffe.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1908.)

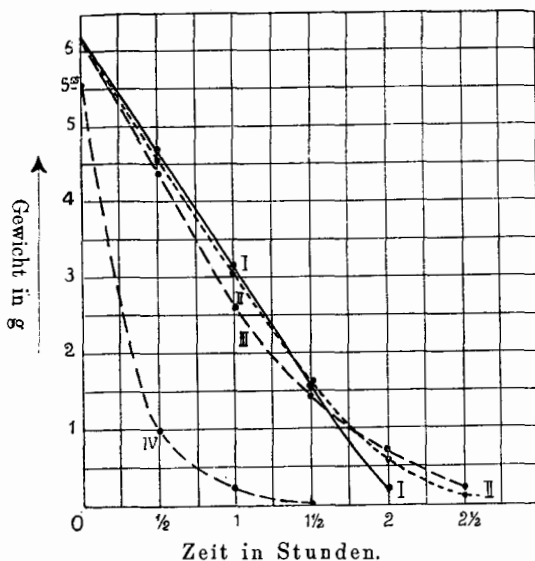
Vor kurzem hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Tank<sup>1)</sup> gezeigt, daß die Ozonide des Cyclopentens und Cyclohexens bei der Spaltung mit Wasser in ihrem Verhalten von einander abweichen. Man kann nicht nur verschiedene Zersetzungsgeschwindigkeiten konstatieren, sondern es läßt sich auch feststellen, daß das Verhältnis der Quantitäten der betreffenden Spaltungsprodukte ein verschiedenes ist, indem das Cyclopentenzonid mehr aldehydische Bestandteile, das Cyclohexenzonid vorwiegend die offene Dicarbonsäure liefert. Bei der Untersuchung des Cyclohexenzonids haben wir gefunden, daß die Angaben der früheren Abhandlung von Harries und Neresheimer<sup>2)</sup> einer Ergänzung bedürfen. Es ist nämlich nicht gleichgültig, welches Lösungsmittel man beim Ozonisieren des Cyclohexens benutzt. Dort war angegeben worden, daß beim Ozonisieren in Chloroform ein ganz schwer lösliches Cyclohexenzonid gewonnen wird. Diese Angabe beruht indessen auf einer Verwechslung, man erhält das unlösliche Cyclohexenzonid, welches bei 115—120° unter Zersetzung schmilzt, beim Einleiten von Ozon in eine Lösung von Cyclohexen nur in Tetrachlorkohlenstoff, während sich bei der Be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 1701 [1908].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 39, 2846 [1906].

handlung dieses Kohlenwasserstoffs in Chloroform- oder besser in Hexanlösung ein ebenfalls festes Cyclohexenozonid vom Schmp.  $75^{\circ}$  abscheidet, welches aus Alkohol umkrystallisiert werden kann. Die Resultate der Analysen der beiden Ozonide differieren in ganz ähnlicher Weise von einander, wie dies kürzlich bei den beiden Formen der Ozonide des Amylens und Hexylens beschrieben worden ist. Die bei  $115\text{--}120^{\circ}$  schmelzende Verbindung liefert nämlich, wie schon früher mitgeteilt, zwischen  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$  liegende Werte, während das bei  $75^{\circ}$  schmelzende, krystallisierte Ozonid der normalen Formel  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$  recht nahe kommende Zahlen ergibt. Es ist dies von Wichtigkeit, da hier der erste Fall vorliegt, daß ein Ozonid umkrystallisiert wurde und so zur Analyse gebracht werden konnte. Die Molekulargröße konnte bisher nicht ermittelt werden. Die Zersetzungsgeschwindigkeit und die Quantitäten der Spaltungsprodukte hierbei sind kaum von einander verschieden.

Da die Zersetzungsgeschwindigkeit der Ozonide in Zukunft noch öfter bestimmt werden wird, so möchten wir über das Prinzip, welches hierbei befolgt wurde, einiges erwähnen. Wir brachten immer einhalb Grammolekül auf 100 ccm Wasser zur Reaktion, benutzten dazu einen gewogenen, mit Rückflußkühler verbundenen Rundkolben von 300 ccm und erhitzen in einem Glycerinbad auf  $125^{\circ}$ . Dann wurde in halbstündigen Zwischenräumen die Quantität des bis dahin beim Kochen noch unverändert gebliebenen Anteils gewogen. Man führte dies am besten so aus, daß die wäßrige Lösung nach dem Erkalten einfach abgegossen, der Kolben mit dem zähflüssigen Ozonid, im Vakuum getrocknet und gewogen wurde. Von einem Filtrieren und Wägen des unzersetzten Ozonids auf dem Filter mußte abgesehen werden, weil nachher bei der Weiterbehandlung mit dem gleichen Volum Wasser bis zur vollständigen Zersetzung zu große Verluste entstehen.

Nach diesem Prinzip wird immer dann gearbeitet werden, wenn es sich darum handelt, in der gleichen Operation auch die Bestimmung der Spaltungsprodukte vorzunehmen, da man hierzu möglichst konzentrierte, wäßrige Lösung benutzen muß. Kommt es nur auf die Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit selbst an, so kann man jedesmal von halb Stunde zu halb Stunde neue, gleiche Gewichtsmengen Wasser anwenden. Die Zersetzung verläuft dann etwas glatter. Trägt man die gefundenen Gewichtsmengen auf die Ordinate und die entsprechenden Zeiten auf die Abszisse eines Koordinatensystems auf, so erhält man Zersetzungskurven, welche die Verschiedenheit der Beständigkeit der beiden Ringsysteme verdeutlichen.



- I. 6.2 g Cydohexenozonid Schmp. 75° mit jedesmal neuem Wasser 95 ccm  
 II. 6.2 » » » » mit derselben Wassermenge 95 ccm  
 III. 6.2 » » » 115–120° » » »  
 IV. 5.55 » Cydopentenzonid » » » » » »

Man ersieht hieraus, daß das Cyclopentenzonid schon nach einer Stunde ebenso weit zersetzt ist wie die Cyclohexenozonide nach zwei-einhalb Stunden.

#### Experimentelles.

Im Folgenden werden die beiden Ozonide des Cyclohexens als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form bezeichnet, wovon die  $\alpha$ -Verbindung die krystallisierte, die  $\beta$ -Form die schwer lösliche ist.

$\alpha$ -Cyclohexen-ozonid. 10 g Cyclohexen werden in 200 ccm Hexan gelöst und so lange ozonisiert, bis eine Probe Brom nicht mehr entfärbt, wozu 5–6-stündiges Einleiten eines 8–10-prozentigen Ozonstroms nötig ist. Das ausgeschiedene Ozonid wird dann filtriert und mehrmals mit absolutem Äther gewaschen. Man erhält direkt etwa 11 g festes Ozonid, während aus den Äther- und Hexan-Mutterlaugen noch etwa 5–6 g öliges Ozonid gewonnen werden können. Dieses ölige Ozonid wird aber bei einigem Stehen teigförmig und durch wiederholtes Waschen mit Äther lassen sich noch 3–4 g festes Ozonid daraus abscheiden, so daß schließlich nur ein geringer, ölig

Rückstand verbleibt. Die Ausbeute ist also beinahe quantitativ<sup>1)</sup>. Das Ozonid bildet eine weiße, körnige Masse und schmilzt gegen 75° unzersetzt. Es löst sich ziemlich leicht in Chloroform, warmem Essigester, Benzol, Toluol, schwerer in Eisessig, Äther, Aceton und Methylacetat, sehr wenig in Hexan, Methyl- und Äthylalkohol. Aus siedendem Alkohol läßt sich das Ozonid unkrystallisieren und kommt dann in kleinen, sternförmig gruppierten, weißen Nadelchen heraus, die den vorhin angegebenen Schmelzpunkt besitzen und sich gegen 90° unter Aufschäumen zersetzen. Beim Umkrystallisieren sind aber starke Verluste nicht zu vermeiden.

Die Analyse eines so bereiteten und im Vakuum getrockneten Präparats ergab folgende Werte, die den für die normale Formel berechneten ziemlich nahe kommen.

0.1258 g Sbst.: 0.2530 g CO<sub>2</sub>, 0.0858 g H<sub>2</sub>O. — 0.1622 g Sbst.: 0.3242 g CO<sub>2</sub>, 0.1130 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> .	Ber. C 55.38,	H 7.69.
	Gef. » 54.85, 54.51,	» 7.63, 7.79.
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> .	Ber. C 49.3,	H 6.9

*β*-Cyclohexen-ozonid. 10 g Cyclohexen werden in 200 g Tetrachlorkohlenstoff mit Ozon behandelt, wozu etwa 8 Stunden bis zur Sättigung erforderlich sind. Das ausgeschiedene feste Ozonid (13 g) wird mit Äther ausgekocht, wobei 10.5 g ungelöst bleiben, aus dem Äther und Tetrachlorkohlenstoff lassen sich 5.5 g einer halbfesten Masse gewinnen, so daß im ganzen 16 g Ozonid erhalten werden, während sich für C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> 15.8 g berechnen. Aus der halbfesten Masse kann durch wiederholtes Waschen mit Äther noch eine weitere Portion der festen Verbindung isoliert werden, so daß schließlich nur wenig öliges Produkt übrig bleibt. Dieses feste Ozonid ist aber ein Gemisch der *α*- und *β*-Form, zu ihrer Trennung kocht man es am besten mit der gleichen Menge absol. Alkohols 10-mal aus, dabei bleibt ungefähr die Hälfte an Gewicht ungelöst und zeigt dann den Schmelz- und Zersetzungspunkt 115—120° an. Aus dem Alkohol krystallisiert ein Teil des *α*-Ozonids vom Schmp. 75°. Bei der Analyse des *β*-Ozonids wurden wieder ähnliche Werte wie früher gefunden.

0.1232 g Sbst.: 0.2434 g CO<sub>2</sub>, 0.0852 g H<sub>2</sub>O. — 0.1702 g Sbst.: 0.3369 g CO<sub>2</sub>, 0.1132 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> .	Ber. C 55.38,	H 7.69.
	Gef. » 53.88, 53.98,	» 7.73, 7.44.
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> .	Ber. » 49.3,	» 6.9.

<sup>1)</sup> In Chloroform ist die Ausbeute bedeutend geringer, dabei wird viel öliges Ozonid gebildet. Das ölige Ozonid hat dieselbe Zusammensetzung wie das feste (Schmp. 115—120°).

Es erscheint hiernach nicht ausgeschlossen, daß auch das  $\beta$ -Ozonid eine normale, der Formel  $C_6H_{10}O_3$  entsprechende Zusammensetzung hat, und daß die Abweichung nur auf die ungenügende Reinigung zurückzuführen ist. Das  $\beta$ -Ozonid wird von allen gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht aufgenommen. Erhitzt man es längere Zeit mit absol. Alkohol oder Essigester unter Rückfluß, so geht es allerdings in Lösung; dabei tritt aber eine Veränderung ein, indem das nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum zurückbleibende Öl nicht wieder zum Erstarren zu bringen ist.

Bei der Zersetzung der beiden Ozonide mit Wasser erhält man sehr ähnliche Resultate.

Die Spaltung des unlöslichen  $\beta$ -Ozonids ist früher schon von Harries und Neresheimer beschrieben worden; es gelang ihnen damals nur, den Adipindialdehyd und die Adipinsäure nachzuweisen, eine quantitative Bestimmung wurde jedoch nicht ausgeführt. Nach der späteren Untersuchung von Harries und Tank bildet sich nun bei der Spaltung des Cyclopentenzonids als Hauptprodukt der Halbaldehyd der Glutarsäure, und es erschien daher von Wert, zu ermitteln, ob der homologe Aldehyd, der Halbaldehyd der Adipinsäure, nicht auch bei der Spaltung der Cyclohexenzonide aufträte. Dies ist auch in der Tat der Fall. Bei der Isolierung wurde die Methode von Harries und Tank gewählt, indem das Ozonid mit Wasser möglichst vollständig zersetzt, die filtrierte Lösung im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur eingedampft und der ölige Rückstand direkt im Vakuum fraktioniert destilliert wird. Hierbei ergaben sich bei den beiden Ozoniden folgende Resultate:

$\alpha$ -Ozonid. 10 g Subst. in 100 g Wasser 3 Stdn. erhitzt:	
ungelöstes Harz . . . . .	0.5 g.
I. Fraktion: Öl bei 60—110° unter 12—13 mm Druck sied.	0.7 »
II. Fraktion: Öl bei 110—180° » » » »	2.5 »
Fester Rückstand mit Wasser ausgekocht, löslich . . .	3.2 »
»       »       »       »       »       unlöslich . . .	1.3 »
	8.2 g.

Der Verlust beträgt also ungefähr 1.6 g, derselbe ist z. T. auf Kosten der Bildung von Adipindialdehyd zu setzen, welcher mit Wasserdampf sehr flüchtig ist, denn das wäßrige Destillat liefert mit Nitrophenylhydrazin in salzsaurem Lösung einen reichlichen gelben Niederschlag, welcher bereits nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den von Wohl und Schweitzer<sup>1)</sup> angegebenen Schmelzpunkt von 169—170° besitzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 890 [1906].

Fraktion I enthält zwei aldehydische Bestandteile. Der erste siedet zwischen 50—60° unter 11—12 mm Druck und bildet ein leicht bewegliches, farbloses, nach Benzaldehyd riechendes Liquidum, das in Wasser schwer löslich ist. Durch sein Semicarbazon<sup>1)</sup>, welches aus 70-proz. Alkohol unkrystallisiert bei 208—209° schmilzt, konnte er als Cyclopentenaldehyd identifiziert werden. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

0.1436 g Sbst.: 34 ccm N (16.5°, 755.3 mm).

$C_7H_{11}ON_3$ . Ber. N 27.49. Gef. n 27.27.

Der zweite siedet gegen 90° und besteht aus Adipindialdehyd, er liefert das vorhin erwähnte Bisnitrophenylhydrazon. Der Cyclopentenaldehyd bildet sich bei längerem Stehen aus dem Adipindialdehyd unter Wasserabscheidung.

Fraktion II ergibt bei nochmaligem Fraktionieren ein bei 150—165° (unter 11—12 mm Druck) siedendes Öl, welches in der Kälte größtenteils erstarrt. Die Krystalle lassen sich aus heißem Wasser umkrystallisieren und besitzen dann einen Schmelzpunkt von 124—125°. Ihre wäßrige Lösung reagiert sauer, reduziert stark ammoniakalische Silberlösung, wenig aber Fehlingsche Flüssigkeit. Mit salzsaurem Nitrophenylhydrazin erhält man ein in schönen gelben Nadeln krystallisierendes Nitrophenylhydrazon, welches, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 134° schmilzt. Die Elementaranalyse der bei 124—125° schmelzenden und im Vakuum getrockneten Verbindung ergab folgende Werte:

0.1779 g Sbst.: 0.3545 g  $CO_2$ , 0.1186 g  $H_2O$ .

$C_6H_{10}O_3$ . Ber. C 55.3, H 7.6.

Gef. » 54.4, » 7.45.

Diese Resultate scheinen zu beweisen, daß hier der Halbaldehyd der Adipinsäure,  $CHO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$ , vorliegt. In der Fraktion II ist aber nur etwa 1.3 g davon enthalten; das Übrige, 1.2 g, besteht aus Adipinsäure, von der im ganzen ca. 4.4 g vom Schmp. 149° erhalten wurden.

$\beta$ -Ozonid. 20 g Sbst. in 100 ccm Wasser 3 Stdn. erhitzt:

ungelöstes Harz . . . . . 0.9 g.

Vorlauf bis 60° . . . . . 0.2 »

Cyclopentenaldehyd.

I. Fraktion: 60—110° (11—12 mm) . . . . . 1.5 g

hauptsächlich Adipindialdehyd.

II. Fraktion: 110—180° . . . . . 4.6 g.

Rückstand . . . . . 8.5 »

15.7 g.

<sup>1)</sup> v. Baeyer und v. Liebig, diese Berichte **31**, 2108 [1898]; vergl. Wohl und Schweitzer, loc. cit.

Die II. Fraktion ergab beim nochmaligen Destillieren:

bis 150° Vorlauf . . . . .	0.6 g.
150—162° . . . . .	2.7 »
	Aldehydosäure.
Rückstand . . . . .	1.2 g
	Adipinsäure,

so daß im ganzen 9.7 g rohe Adipinsäure gebildet wurden.

Bei den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cyclohexenozoniden entstehen also ca. 44 % Dicarbonsäure und nur ca. 13 % Aldehydosäure, während bei dem Cyclopentenozonid nach Harries und Tank<sup>1)</sup> ca. 44 % Aldehydosäure und 24 % Dicarbonsäure gewonnen werden. Die Ausbeute an Dialdehyd dürfte in beiden Fällen ziemlich gleich sein, konnte aber wegen der Flüchtigkeit dieser Substanzen nicht scharf bestimmt werden.

Der Halbaldehyd der Adipinsäure soll noch genauer untersucht werden.

### 561. H. Staudinger: Oxalylchlorid.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule in Karlsruhe.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1908.)

Fauconnier<sup>2)</sup> hat das Oxalylchlorid durch Erhitzen von 1 Mol. Oxalsäureäthylester mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf 150—155° in unreinem Zustand erhalten; er beschreibt es als farblose, bei 70° siedende Flüssigkeit, die er von Phosphoroxychlorid durch Destillation nicht gänzlich befreien konnte. Da seine Beobachtungen seither nicht bestätigt worden sind und auch sonst keine weiteren Angaben vorliegen, so wird neuerdings das Oxalylchlorid nur mit Vorbehalt in die Lehrbücher aufgenommen (z. B. Richter-Anschütz, Chemie der Kohlenstoffverbindungen, 10. Aufl., 1. Bd., S. 518).

Wie ich jetzt feststellte, sind die Angaben Fauconniers richtig; es entsteht bei seinem Verfahren Oxalylchlorid, aber nur in geringer Ausbeute, und ferner kann es nicht in reiner Form erhalten werden; denn es bildet sich bei der Reaktion in ziemlicher Menge Phosphortrichlorid, und von diesem (Sdp. 78°), und nicht, wie Fauconnier meinte, von dem Phosphoroxychlorid (Sdp. 110°), läßt sich das Oxalylchlorid (Sdp. 64°) durch Destillation nicht trennen. Als Hauptprodukt der Reaktion bilden sich höher siedende Körper.

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Fauconnier, diese Berichte **25**, Ref. 110 [1892]. Compt. rend. **114**, 122.