

486. C. Harries und Rudolf Koetschau:
Über das Äthylen-ozonid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 15. August 1909.)

Schon Schoenbein¹⁾ hat die Einwirkung von Ozon auf Äthylen untersucht, indessen ist es weder ihm noch den späteren Bearbeitern²⁾ dieser Reaktion gelungen, das erste Einwirkungsprodukt zu isolieren, da regelmäßig sehr heftige Explosionen beim Zusammentreffen der Gase eintraten. Die sorgfältigste Untersuchung stammt von Druggan³⁾. Er brachte trocknen, ozonisierten Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen mit Äthylen zusammen. Bei 15–18° erhielt er eine Flüssigkeit, die der Elementaranalyse unterworfen wurde. Hierbei zeigte es sich, daß ein wechselndes Gemisch von Formaldehyd, Ameisensäure und Wasserstoffsuperoxyd wahrscheinlich durch spontane Zersetzung des primär gebildeten Produkts entstanden war. Außerdem beobachtete er noch das Auftreten von Kohlenoxyd und Wasserstoff. Danach verläuft die Zersetzung des Äthylen mit Ozon ziemlich kompliziert.

Nun haben vor kurzem Harries und Häffner⁴⁾ gezeigt, daß man die einfachen Olefine gefahrlos mit Ozon zur Reaktion bringen kann, wenn man sie mit einem niedrig siedenden, indifferenten Lösungsmittel stark verdünnt. Auf diese Weise gelang es, die Ozonide vom Amylen, Hexylen und sogar vom Propylen zu bereiten. Als Lösungsmittel wurde Chloräthyl benutzt. Die beim Propylenozonid angewandte Methode hat sich, etwas modifiziert, auch bei der Darstellung des Äthylen-ozonids bewährt. Beim Propylen-ozonid⁵⁾ konnte bisher nur ein bei 28° unter 10 mm Druck siedendes Liquidum erhalten

werden, welches die Zusammensetzung $\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{O}_4}{\text{CH}} - \text{CH}_2$ besitzt. Die

Ursache, daß dieses und nicht das normale Ozonid, $\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{O}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2$,

entstand, schien in der zu hohen Konzentration des zum Ozonisieren des Propylens verwendeten Ozon-Sauerstoff-Stroms zu beruhen. Es wurde deshalb dieses Mal nur etwa 7-proz. Ozon benutzt, und so erhielten wir in der Tat beim Äthylen das normale Ozonid. Dies ist merkwürdigerweise ein ganz beständiger, allerdings äußerst

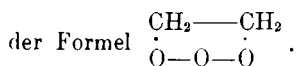
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [1] **66**, 282 [1855].

²⁾ Otto, Ann. chim. phys. [7] **13**, 116 [1898].

³⁾ Journ. Chem. Soc. **89**, 943 [1906]. ⁴⁾ Diese Berichte **41**, 3098 [1908].

⁵⁾ Vergl. Karl Häffner, Inaug.-Diss., Kiel 1909.

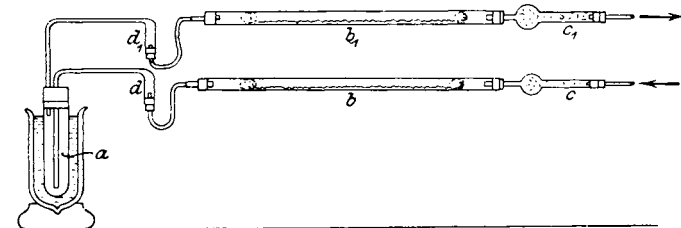
explosiver Körper. Aus den Werten der Molekulargewichtsbestimmung und der Molekularrefraktion ergibt sich, daß ein normales Ozonid mit drei ätherartig verketteten Sauerstoffatomen vorliegt von



Experimenteller Teil.

Das für unsere Zwecke erforderliche Äthylen stellten wir aus Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure nach der gewöhnlichen Methode dar und fingen es in einem Gasometer auf. Für die Versuche wurden diesem immer 5–6 l entnommen, zur Befreiung von Kohlenoxyd durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung¹⁾ geleitet und mittels flüssiger Luft verdichtet. Als Lösungsmittel für das flüssige Äthylen diene uns flüssiges Chlormethyl, welches hierfür vortrefflich geeignet ist.

Will man indessen ein reines Äthylenozonid gewinnen, so ist es notwendig, von vornherein mit der größten Peinlichkeit jede Spur von Wasser auszuschließen, die Gase müssen daher über Phosphorperoxyd vor der Kondensation getrocknet und außerdem muß jede Berührung der kondensierten Gase mit der Atmosphäre vermieden werden. Wir gebrauchten daher einen Apparat, dessen Zeichnung hier wiedergegeben ist.



Figur 1.

a ist das Gefäß, welches zur Verdichtung der Gase und gleichzeitig zum Ozonisieren dient. Es besitzt ein Zu- und ein Ableitungsrohr, deren Enden außen bei *d* und *d*₁ stark erweitert sind, so daß man sie später leicht am Ozonapparat über die Quecksilberschlüsse stülpen kann. Zunächst werden diese Zu- und Ableitungsrohre mit zwei mindestens 50 cm langen, mit Phosphorperoxyd beschickten Röhren *b* und *b*₁ verbunden, die ihrerseits zum Schutze des Phosphorperoxyds vor frühzeitigem Verbrauch noch mit Chlorcalcium-

¹⁾ Treadwell, Quantitative Analyse 1907, 568.

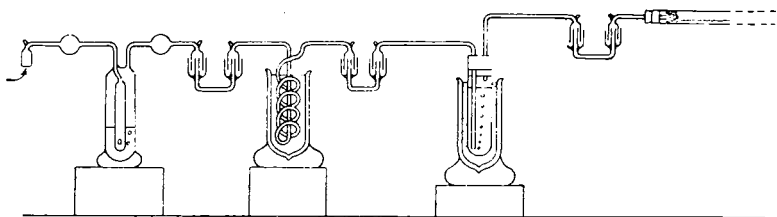
röhren c und c_1 versehen sind. Darauf wird das mehrfach gewaschene und getrocknete Äthylen (ca. 5—6 l) durch b in a eingeleitet und mit flüssiger Luft kondensiert, nachdem man vorher kurze Zeit durch den nicht gekühlten Apparat einen ganz trocknen Luftstrom zur Entfernung von Feuchtigkeit geschickt hat. Sodann wird Chlormethyl aus einer Bombe entwickelt und ebenfalls bei b eingeleitet, indem man durch allmähliches Hinaufziehen des Einleitungsrohres eine Verstopfung durch etwa gefrorenes Chlormethyl verhindert. Man kondensiert etwa 150 ccm flüssiges Chlormethyl. Nun wird die flüssige Luft aus dem Dewar-Gefäß bei a entfernt und vor dem Einleiten des Ozons Äther-Kohlensäure-Mischung eingefüllt. Hierzu bewegen uns zweierlei Gründe, erstens ist das Chlormethyl bei der Temperatur der flüssigen Luft gefroren und zweitens dürfte eine Explosion, welche beim Einleiten des Ozons in die Äthylen-Chlormethyl-Lösung eintreten könnte, durch die Gegenwart der flüssigen Luft im Kühlgefäß außerordentlich verstärkt werden.

Natürlich wird beim Durchleiten des Ozonstroms durch die Äthylen-Chlormethyl-Lösung bei der Temperatur von ca. -70° eine nicht unbedeutende Menge Äthylen und Chlormethyl gasförmig mitgerissen.

Man darf infolgedessen den Prozentgehalt an Ozon nicht zu niedrig wählen, weil, je länger durchgeleitet werden muß, desto mehr Äthylen verloren geht. Wir wählten daher eine Konzentration des Ozons von 7% . Da nun unsere Apparate etwa 14—18% oder mehr Ozon liefern, so legten wir zwischen diese und die zu ozonisierende Lösung zwei Waschflaschen, die eine mit 5-prozentiger Natronlauge und die andere mit konzentrierter Schwefelsäure zum Trocknen. Je nach der Schnelligkeit des Durchleitens wird mehr oder weniger Ozon zerstört, außerdem werden die event. gebildeten Oxyde des Stickstoffs zurückgehalten. Unter den von uns gewählten Bedingungen erhielten wir so einen Ozonstrom, der regelmäßig 7% Ozon enthielt. Aber nun ergab sich, daß dieses Ozon nicht absolut trocken war. Da man aber Ozon nicht über Phosphorperoxyd leiten kann, so blieb uns nur übrig, eine Glasspirale, durch Äther-Kohlensäure gekühlt, zwischen zu schalten. Diese hat den Erfolg, daß die Wasserdämpfe, welche beim Passieren der Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure nicht zurückgehalten werden, sich kondensieren, bevor das Ozon in die Äthylen-Chlormethyl-Mischung eintritt. Die Zeichnung (Fig. 2, S. 3308) verdeutlicht den von uns benutzten Apparat.

Hinter dem Gefäß mit der Ozonisierungsflüssigkeit befindet sich dann wieder ein langes Phosphorperoxydrohr.

Wir haben ungefähr 6—8-mal auf diesem Weg Äthylen ozonisiert, es ist nicht einmal eine Explosion erfolgt.



Figur 2.

Die Ozonisation erfordert pro Kubikzentimeter flüssiges Äthylen etwa eine halbe Stunde. Nicht einfach ist es, den Endpunkt der Reaktion zu erkennen, da hier aus verschiedenen Gründen die Anwendung der Bromentfärbungsprobe ausgeschlossen ist. Wir beobachteten nun, daß sich in dem Moment, in welchem alles freie Äthylen verschwunden ist, die Lösung durch freies Ozon schwach blau färbt. Sobald dieser Punkt eintritt, muß man also die Ozonisation unterbrechen, sonst wird das zunächst gebildete normale Äthylenozonid zu Peroxoniden mit höherem Sauerstoffgehalt weiter oxydiert. Um nun das Äthylenozonid zu isolieren, braucht man nur das Gefäß aus der Kohlensäure-Äther-Mischung herauszuziehen und Zu- und Ableitungsrohr mit Phosphorpentoxyd-Röhren zu verbinden, damit aus der Atmosphäre kein Wasser eintreten kann. Das Chlormethyl siedet allmählich ab, und am Schluß entfernt man die letzten Reste desselben durch Eintauchen des Gefäßes in Wasser von 20°.

Es hinterbleibt dann ein wasserklares, farbloses Öl von der Konsistenz etwa des Chloroforms, Ausbeute 2—3 g, von äußerst intensivem, betäubendem, etwas stechendem Geruch. Es ist sehr flüchtig und verdunstet, auf ein Uhrglas gebracht, nach kurzer Zeit wie Chloroform. Im Röhrchen erhitzt, explodiert es mit der größten Heftigkeit, ebenso wenn man einen Fichtenspan damit tränkt und in die Flamme hält. Es explodiert auch beim Reiben mit dem Glasstab. Auf dem Platinblech verbrennt es lebhaft unter Explosionserscheinung. Gießt man das Öl in Wasser, so sinkt es darin zu Boden, beim Umschütteln löst es sich langsam auf, umgekehrt wird von ihm wenig Wasser klar gelöst; taucht man aber in eine Kältemischung, so kann man das Wasser zum Gefrieren bringen und solchermaßen wieder abscheiden. Beim Zusammentreffen mit Feuchtigkeit tritt sofort eine teilweise Zersetzung ein, wie sich durch den Geruch nach Formaldehyd und die saure Reaktion des Wassers kund gibt. Außer-

dem kann man die Bildung von Wasserstoffsperoxyd nachweisen. Indessen geht die Zersetzung nur sehr langsam weiter; nach 24-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist immer noch deutlich der Geruch des Äthylenozonids wahrnehmbar, der erst dann beim Erwärmen verschwindet. Mit Natronlauge übergossen, zersetzt es sich mit Feuererscheinung explosionsartig unter Entwicklung von Formaldehyd-Dämpfen.

Das Äthylenozonid ist wahrscheinlich unter gewöhnlichem Druck destillierbar, indessen ist die Explosionsgefahr hierbei eine sehr große. Wir untersuchten daher nur seinen Siedepunkt im Vakuum und fanden, daß es bei 18° unter 16 mm Druck ganz konstant siedet. Es hinterbleibt eine geringe Menge eines klebrigen Sirups von ebenfalls sehr explosiven Eigenschaften. Wir benutzten zu dieser Bestimmung etwa 2 g Öl und destillierten aus einem Wasserbad von etwa 22°. Zwischen Destillierapparat und Vakuumpumpe schalteten wir ein langes Phosphorperoxyd-Rohr.

Die Elementaranalyse im Verbrennungsrohr erscheint bei einer so flüchtigen und gefährlichen Substanz als sehr schwierig, indessen gelang sie schließlich nach mehreren vergeblichen Versuchen. Die Substanz wurde, um das Verdunsten beim Abwägen zu vermeiden, in einem Kügelchen mit nicht zu enger offener Capillare abgewogen. Die Öffnung der Capillare wurde dann im Verbrennungsrohr in Kieselgühr gebettet, so daß das Öl in das letztere hineindestillieren konnte, bevor es verbrannte; außerdem wurde Bleichromat angewandt. Auf diese Weise gelang es, eine Verbrennung gut zu Ende zu führen.

Wir erhielten hierbei folgende Werte, die ganz zweifellos auf ein normales Ozonid hindeuten.

0.122 g Sbst.: 0.1390 g CO₂, 0.0606 g H₂O.

C₂H₄O₃. Ber. C 31.58, H 5.26.

Gef. » 31.07, » 5.52.

C₂H₄O₄. Ber. » 26.09, » 4.35.

Diese analysierte Substanz besaß den Brechungsindex $n_D^{17.5} = 1.4099$ und $D_{17.5}^{17.5} = 1.2650$; daraus ergibt sich die Mol.-Ref. zu 14.60, während für 3 Äther-Sauerstoffatome 14.26 berechnet sind.

Auf die Bestimmung der Moldispersion aus der roten und violetten Linie haben wir verzichtet, da rotes Licht, wie beim Propylenozonid beobachtet wurde, Explosion erzeugen kann, und wir unseren kostbaren Apparat nicht gefährden wollten.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode im Beckmannschen Apparat ergibt, daß die Substanz in monomolekularer Form vorliegt.

0.6040 g Subst.: 30.34 g Eisessig, $d = 0.915$.

$C_2H_4O_3$. Ber. M 76. Gef. M 84.86.

Zu erwähnen ist, daß, wenn man bei der Ozonisierung des Äthylens den Sättigungspunkt nicht genau innehält und zu lange einleitet, Öle entstehen, welche einen höheren Brechungsindex und steigendes spez. Gewicht aufweisen. So fanden wir z. B.

$$\text{I. } n_D^{17} = 1.41271; \quad D_{17}^{17} = 1.3140;$$

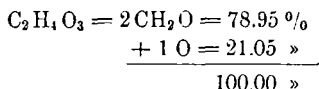
$$\text{II. } n_D^{18.5} = 1.41419; \quad D_{18.5}^{18.5} = 1.3025.$$

Bei I zeigte die Elementaranalyse einen bedeutend zu niedrigen Kohlenstoffgehalt, der auf eine Beimischung von $C_2H_4O_4$ hinwies. Im übrigen besaß dieses länger ozonisierte Äthylenozonid ganz gleiche Eigenschaften wie das normale Produkt, welches vorhin beschrieben ist.

Zersetzung des Äthylen-ozonids durch Wasser.

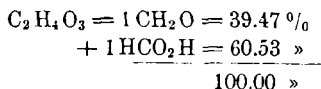
Das Äthylenozonid kann in zweierlei Weise zerfallen.

I. 1 Mol. normales Äthylenozonid bildet 2 Mol. Formaldehyd und 1 Atom aktiven Sauerstoff:



oder

II. 1 Mol. Äthylenozonid bildet 1 Mol. Formaldehyd und 1 Mol. Ameisensäure:



Das Auftreten von Kohlenoxyd oder Wasserstoff konnte nicht beobachtet werden, da keinerlei Gasentwicklung sich bemerkbar machte. Der Versuch lehrte, daß die Zersetzung nach beiden Richtungen neben einander verläuft, da zu wenig aktiver Sauerstoff und zu wenig Formaldehyd und relativ viel Ameisensäure gemessen wurde.

I. Versuch. 0.8857 g Ozonid wurden in 30 ccm Wasser bei Zimmertemperatur gelöst und 24 Stunden stehen gelassen. Nachher wurde die Lösung in drei gleiche Teile geteilt.

In Teil a wurde der aktive Sauerstoff durch angesäuerte Jodkaliumlösung und Titration des ausgeschiedenen Jods mit n_{10} -Thio-sulfat ermittelt. $\frac{0.887}{3}$ Ozonid brauchten 45.8 ccm n_{10} -Thiosulfat, d. h. gef. 12.41 % aktiven Sauerstoff.

In Teil b wurde der Formaldehyd als *p*-Nitrophenylhydrazon gefällt; wir erhielten 0.2674 g Hydrazon oder 16.48% Formaldehyd.

In Teil c wurde die Ameisensäure mit $\frac{1}{10}$ -Natronlauge und Phenolphthalein titriert; verbraucht wurden 25.5 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge gleich 57.86% Ameisensäure.

II. In einem anderen Versuch wurde die Schnelligkeit der Spaltung durch Titration der gebildeten Ameisensäure verfolgt. 0.1570 g Ozonid wurden in 70 ccm Wasser bei 18° gelöst, wozu etwa zwei Stunden erforderlich waren. An diesem Punkt ergab die Titration 8 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge = 8.79% Ameisensäure oder 7.95% zur Oxydation von Formaldehyd verbrauchten Sauerstoff. Nach 24-stündigem Stehen [wurde aufgeköcht und weiter titriert; es waren jetzt 19 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge zur Neutralisation nötig = 55.67% Ameisensäure oder 19.36% Sauerstoff waren säurebildend; aber selbst nach 48 Stunden konnten noch neue Mengen Ameisensäure nachgewiesen werden.

III. In einem dritten Versuch wurde noch einmal nach 24-stündigem Stehen der aktive Sauerstoff nachgewiesen:

0.364 g Sbst.: 75 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung = 16.48% aktiver Sauerstoff.

Es scheint demnach, als wenn die Zersetzung nicht regelmäßig verläuft, sondern das eine Mal mehr, das andere Mal weniger aktiven Sauerstoff, Formaldehyd oder Ameisensäure liefert.

Die Untersuchung über die Ozonide der einfachen Olefine soll noch weiter geführt werden.

487. Carl Bülow: Über Mesoxalyl-bis-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäurediäthylester-N-1-amid]-hydrazone.

(Experimentell mitbearbeitet von Otto Schärer.)

[Bericht aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 14. August 1909.)

Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Malonsäureester und sofortige Verseifung des primären Kondensationsproduktes erhielt Rich. Meyer¹⁾ das Mesoxalsäure-phenylhydrazon. Das gleiche Präparat stellten E. Fischer und Elbers²⁾ aus Propandiol-disäure und Phenylhydrazin dar. Bülow und Ganghofer³⁾ haben

¹⁾ Rich. Meyer, diese Berichte **21**, 118 [1888]; **24**, 1241 [1891].

²⁾ Emil Fischer und Elbers, diese Berichte **17**, 578 [1884]; Ann. d. Chem. **227**, 355.

³⁾ C. Bülow und Ganghofer, diese Berichte **37**, 4169 [1904].