

126. C. Harries: Zur Kenntnis der Bestandteile des Ozons.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 23. März 1912.)

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung über das Verhalten des Ozons gegenüber der konzentrierten Schwefelsäure¹⁾ habe ich am Schluß die Ansicht ausgesprochen, daß die sogenannte katalytische Zersetzung des Ozons durch Natronlauge und konzentrierte Schwefelsäure zunächst auf der Zerstörung des Oxozons (O_4) beruhe.

Die Vermutung, daß das Ozon möglicherweise ein Gemenge sei, habe ich schon mehrfach geäußert, indessen glaubte ich, daß im gewöhnlichen 12—14-prozentigen Ozon verhältnismäßig wenig von dem Oxozon enthalten wäre, und daß eine Verflüssigung des Rohozons nötig sei, um den Gehalt an Oxozon anzureichern²⁾.

Nun hat aber neulich A. Kailan³⁾ darauf hingewiesen, daß, wenn das Oxozon, wie ich⁴⁾ es als möglich hingestellt habe, nach der Gleichung $O_4 = O_2 + O' + O'$ reagiere, man beim Titrieren mit JK ganz dieselben Werte wie gravimetrisch erhalten müsse, denn $2 O_3$ würden bei beiden Methoden genau 1 Mol. O_4 vortäuschen. Wenn dies richtig ist, so ergibt sich daraus die Möglichkeit, daß das O_4 im O_3 immer vorhanden ist, wenn es auch nach den üblichen Methoden bisher nicht nachgewiesen werden konnte. Erst bei hohen Konzentrationen treten bei beiden analytischen Methoden Abweichungen hervor, die auf einen andersartigen Zerfall des O_4 hindeuten⁵⁾.

Ein anderer Umstand, der die Kenntnis verhinderte, daß das gewöhnliche Ozon ein Gemisch sei, war der, daß man mit geringprozentigem, mit Natronlauge und Schwefelsäure gewaschenem Ozon von der Ölsäure⁶⁾ aus nach Überschreitung der einfachen Absättigung der Doppelbindung zu einem Derivat gelangte, in dem mehr als O_3 , nämlich O_4 angelagert war. Dies schien darauf hinzuweisen, daß es ganz gleichgültig für die Wirkung sei, ob man vor der Behandlung der ungesättigten Körper das Ozon durch Natronlauge und Schwefelsäure leitet oder nicht.

Wie nun neuere Untersuchungen gezeigt haben, ist diese Annahme nicht richtig, und man geht wohl nicht fehl, den Grund des abwei-

¹⁾ Z. El. Ch. **18**, 130 [1912].

²⁾ Z. El. Ch. **17**, 63 [1911]; vergl. auch Ladenburg jun. und E. Lehmann, Ber. d. Deutsch. Physik. Gesellschaft **4**, 106 [1906].

³⁾ Z. El. Ch. **17**, 966 [1911]. ⁴⁾ Ibid. loc. cit.

⁵⁾ Harries, Z. El. Ch. loc. cit.

⁶⁾ Harries und Frank, B. **42**, 447 [1908].

chenden Verhaltens der Ölsäure und verwandter Verbindungen in dem Vorhandensein eines Carbonyls zu suchen, welches das vierte O addiert.

Ich hatte zwar bald erkannt, daß es für die Beurteilung der Reaktion des Ozons mit ungesättigten Verbindungen darauf ankomme, möglichst einfache Kohlenwasserstoffe heranzuziehen. Aber bei dem Studium der Ozonide der niederen Olefine war man in experimenteller Beziehung auf so große Schwierigkeiten gestoßen, daß sich zunächst keine rechte Klarheit gewinnen ließ. Der erste Erfolg¹⁾ war die Entdeckung des normalen Äthylen-ozonids vermittels mit Natronlauge und Schwefelsäure gewaschenen Ozons; aber damals mußte ich immer noch im Zweifel sein, ob die Möglichkeit der Isolierung der Verbindung $C_2H_2O_3$ nur der geringeren oxydierenden Wirkung des ca. 7-prozentigen Ozons zuzuschreiben sei, oder ob sie durch die Entfernung des Oxozons erzielt werde. Bei der Ozonisierung des Propylen²⁾ mit 12—14-procentigem Ozon war nämlich das Propylen-oxozonid entstanden. Die furchtbar explosiven Eigenschaften dieser Substanzen verhinderten ihr eingehendes Studium.

Da nun seit langem die Beobachtung gemacht worden ist, daß aliphatische Verbindungen mit der Vinylgruppe $H_2C:C<$ bei der Ozonisation besonders zu Explosionen neigen, weniger aber die Äthylidengruppe $CH_3.C:C<$ hierzu Veranlassung gibt, so übertrag ich Hr. Fritz Evers die Aufgabe, das symmetrische Butylen, $CH_3.CH:CH.CH_3$, auf sein Verhalten gegen Ozon zu untersuchen. Hier ist es gelungen, nunmehr vollständige Klarheit über den Reaktionsverlauf des Ozons mit den aliphatischen Olefinen zu schaffen und die scheinbar bei früheren Arbeiten auftretenden Widersprüche aufzuhellen³⁾. Es ist festgestellt worden, daß das Butylen zwei Arten von Ozoniden bildet. Erstens liefert es mit durch Natronlauge und Schwefelsäure gewaschenem (6—8-prozentigem) Ozon das normale monomere Ozonid, $CH_3.CH-CH.CH_3$, ein dünnflüssiges, O.O.O

im Vakuum niedrig siedendes Öl, daneben ein dimeres Produkt $(CH_3.CH.CH.CH_3)_2$ von zäher Sirup-Konsistenz, nicht destillierbar.



¹⁾ Harries und Koetschan, B. **42**, 3305 [1909].

²⁾ Harries und Haeffner, A. **374**, 335 [1910].

³⁾ Vergl. auch Riedl von Riedenstein, Über die Ozonide des Allylbenzols und verwandter Verbindungen. Inaug.-Diss., Kiel 1911.

Zweitens mit 14-proz. Ozon¹⁾ ein Gemenge von normalem Ozonid und Oxozonid, $\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{O}_4}{\text{CH}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, ein dünnflüssiges, im Vakuum

destillierbares Oel, daneben das dimere Oxozonid, $(\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{O}_4}{\text{CH}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3)_2$,

ein dickflüssiges Oel, nicht destillierbar.

Nun aber die Hauptsache: Das normale monomere Ozonid bleibt nach der Isolierung bei Weiterbehandlung mit starkem Ozon unverändert. Daraus kann man folgern, daß das monomere O_4 -Ozonid durch eine Beimengung des gewöhnlichen 14-proz. Ozons entstehen muß, die durch Natronlauge und Schwefelsäure zerstört wird.

Weiter geht daraus hervor, daß es sehr schwierig oder unmöglich ist, ein reines Butylen-oxozonid zu erhalten, weil O_3 und O_4 wenigstens für das Butylen eine nicht genügend verschiedene Geschwindigkeit in der Absättigung der Doppelbindung besitzen. Bei anderen Körpern, besonders bei cyclischen, scheint dies allerdings anders zu sein. Dagegen hat sich der Umstand, daß man ein reines dimeres Butylen-oxozonid als Endprodukt der Ozonisation gewinnen kann, dadurch erklären lassen, daß das dimere normale Butylen-oxozonid bei der Weiterbehandlung mit Ozon in das dimere Oxozonid übergeführt wird.

Die Einzelheiten der Untersuchung werden später erscheinen, ich habe ihre Hauptergebnisse hier nur kurz mitgeteilt, weil sie Anregung für die folgenden neuen experimentellen Befunde gegeben haben.

Was nun die Zusammensetzung des gewöhnlichen Ozons angeht, so möchte ich aus den jetzigen Erfahrungen schließen, daß im 11—14-proz. Ozon, welches in parallel geschalteten Berthelot-Röhren bei einer sek. Spannung von ca. 8200 Volt und einer Frequenz des Wechselstroms von 100 Sekunden-Perioden erzeugt wird, etwa $\frac{1}{3}$ Oxozon enthalten ist. Denn durch Natronlauge und konzentrierte Schwefelsäure werden von 14% 4,7% bei 15 l Stundengeschwindigkeit, von 11% 6,2% bei 10 l Stundengeschwindigkeit zerstört²⁾. Es ist aber kaum anzunehmen, daß bei dieser Operation eine quantitative Trennung der beiden Gase erfolgt, wahrscheinlich wird auch immer etwas O_3 gleichzeitig katalytisch zersetzt werden. Bei 4 neben einander geschalteten Berthelot-Röhren erhält man unter sonst gleichen Bedingungen wie oben angegeben etwa 5—6% Ozon, die auf 3—4% durch Natronlauge und Schwefelsäure heruntergedrückt werden. In diesem

¹⁾ Unter 14-proz. oder starkem Ozon ist im Folgenden stets ein Gasgemisch gemeint, das mit Schwefelsäure und Natronlauge nicht gereinigt war.

²⁾ Z. El. Ch. 18, 130 [1912].

Ozon kann aber nicht soviel Oxozon enthalten sein, wie der Zersetzung entspricht, denn die mit dem rohen Ozongemisch bereiteten Ozonide stimmen oft ganz gut mit den für die normalen Derivate berechneten Werten überein.

Vielleicht lassen sich aus dem Gehalt von Oxozon die merkwürdigen Abweichungen erklären, die man beobachtet, wenn man das gewöhnliche Ozon vor dem Titrieren nicht in neutrale, sondern in angesäuerte Jodkaliumlösung einleitet, wie Ladenburg und Quasig gefunden haben. Hiermit werde ich mich jetzt näher beschäftigen. Ich hoffe auch, einen Körper zu finden, der eine besondere Verwandtschaft zum Oxozon besitzt, nur dieses aus dem Rohozon aufnimmt und so den Gehalt an demselben genau bestimmen läßt.

Wenn die Beobachtung richtig ist, daß aus 12—14-proz. Ozon durch Waschen mit Natronlauge und Schwefelsäure das Oxozon entfernt werden kann, so müssen sich aus allen den Verbindungen, welche bisher bei der Ozonisation Oxozonide oder Gemenge von O_3 - und O_4 -Ozoniden geliefert haben, mit gewaschenem Ozon normale Ozonide gewinnen lassen. Ich erinnere hier an die Untersuchungen über das Tetrahydro-benzol und das Pinen, weiter über das Citronellol, das Terpeneol und das Cholesterin.

Beim Tetrahydro-benzol¹⁾ war festgestellt worden, daß ein großer Teil in ein festes Ozonid übergeführt werden kann, welches je nachdem man in Hexan oder Tetrachlorkohlenstoff ozonisiert hatte, etwas mehr oder weniger auf die Anlagerung von O_3 oder O_4 hindeutete. Aber selbst nach mehrfachem Umkrystallisieren der Produkte konnten auf das normale Ozonid genau stimmende Werte nicht erhalten werden. Jetzt ist durch Hrn. Seitz in Hexan mit gewaschenem Ozon ein festes Ozonid gewonnen worden, welches, ohne umkrystallisiert zu werden, sehr scharf auf $C_6H_{10}O_3$ stimmende Werte lieferte. Im übrigen hat sich herausgestellt, daß die festen Verbindungen wahrscheinlich den dimeren Butylen-ozoniden und -oxozoniden entsprechen, während die öligen monomer sind. Alles genau wie beim Butylen. Die gleichen Resultate ergaben sich beim Pinen²⁾, wo nunmehr die Analyse des festen Ozonids die Formel $C_{10}H_{16}O_3$ bestätigt.

Weiter waren früher beim Citronellol³⁾ und Terpeneol⁴⁾ Ozonide erhalten worden, die auf die Anlagerung von fünf Sauerstoff-

¹⁾ Harries und H. Neresheimer, B. 39, 2846 [1906]. Harries und v. Splava-Neyman, ibid. 41, 3552 [1908].

²⁾ Harries und H. Neresheimer, B. 41, 38 [1908].

³⁾ Harries und Himmelmann, B. 41, 2187 [1908].

⁴⁾ H. Neresheimer, Inaug.-Diss., Kiel 1907.

atomen hinwies, oder aber man mußte die Annahme machen, daß durch Abspaltung von einem Molekül Wasser ein zweifach ungesättigter Kohlenwasserstoff entstanden sei und dieser dann 2 Mol. Ozon gebunden habe. Jetzt zeigte sich, daß man ganz glatt normale Ozonide aus diesen Verbindungen gewinnen kann, wenn man nach den neuen Prinzipien arbeitet.

Auch beim Cholesterin liegen einander widersprechende Ansichten vor. Doré und Gardner¹⁾ erhalten in Chloroform ein normales Monozonid; sie scheinen allerdings das Produkt nicht analysiert zu haben. Diels²⁾ findet dagegen Anlagerung von 4 O. Molinari und Fenaroli³⁾ behaupten, daß Phytosterin 2 Mol. Ozon addiere.

Wir haben diese Untersuchungen nachgearbeitet und können zunächst nur die Befunde von Diels bestätigen. Wenn man wie Doré und Gardner und Diels in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff mit 6-proz. gewaschenem Ozon ozonisiert, erhält man bei der Analyse des nicht umgelösten Produkts fast genau die gleichen Zahlen, wie sie von Diels gefunden worden sind. Indessen würden diese nach unserer Meinung auf ein Produkt hinweisen, welches sich durch Wasserabspaltung aus Cholesterin und Absättigung des zweifach ungesättigten Cholesterylens mit 2 Mol. O₃ gebildet hat, also statt C₂₇H₄₅(OH)O₃ C₂₇H₄₄O₆.

Da nun Tschugaeff und Kock⁴⁾ in einer kürzlich erschienenen Abhandlung auf die vielen Unstimmigkeiten hingewiesen haben, welche sich aus der Deutung des Verhaltens des Cholesterins bei der Oxydation mit Ozon gegenüber anderen Beobachtungen ergeben, erschien es von Wichtigkeit, dieses Gebiet näher aufzuklären. Daher wurde von Hrn. Seitz das Cholesterin in ganz verdünnter Lösung mit gewaschenem 6—8-proz. Ozon behandelt, wobei er ein Produkt erhielt, welches genau ein Molekül O₃ für die Formel C₂₇H₄₅.OH aufgenommen hat. Also hievon bestätigen sich die Schlußfolgerungen, welche Tschugaeff aus dem Brechungsvermögen des Cholesterins gezogen hat, daß es nur eine Doppelbildung enthält.

Endlich ist unter den neuen Gesichtspunkten auch der Kautschuk untersucht worden. Als ich die Ozonisation dieses Kohlenwasserstoffes vor nunmehr 8—9 Jahren studierte, benutzte ich einen Ozonapparat mit 4 Röhren, der nur ca. 6-proz. Ozon erzeugte. Damals⁵⁾ wurden mit dem erhaltenen dicken Sirup, der manchmal glasig erstarrte, recht genau auf die Anlagerung von 2 Mol. O₃ stimmende Werte erhalten.

¹⁾ P. Ch. S. 24, 123 [1908].

²⁾ B. 41, 2596 [1908].

³⁾ B. 41, 2785 [1908].

⁴⁾ A. 375, 352 [1911].

⁵⁾ B. 37, 2708 [1904]; 38, 1197 [1905].

Bei der Spaltung mit Wasser erhielt ich ca. $\frac{2}{3}$ an Lävulinaldehyd und $\frac{1}{3}$ an Lävulinsäure. Später ist mir oft aufgefallen, daß das wiederholt bereitete Ozonid dünner flüssig war und bei der Spaltung mehr Säure als Aldehyd lieferte. Nach den neuen Gesichtspunkten unternommene Kontrollversuche lieferten jetzt die Erklärung. Mit 6—8-proz. gewaschenem Ozon erhält man das Kautschuk-diozonid $C_{10}H_{16}O_6$, einen dicken, zähen Sirup, beim Behandeln mit 12—14-proz. Ozon dagegen das Kautschuk-diooxozonid $C_{10}H_{16}O_8$, welches etwas dünnflüssiger und auch etwas löslicher ist. Bei der Spaltung mit Wasser geben sie ganz verschiedene Werte an Aldehyd und Säure im vorher besprochenen Sinne.

Experimentelles.

Über die normalen Ozonide des Cyclohexens, Pinens,
Citronellols, Terpeneols und Cholesterins.

(Bearbeitet von Richard Seitz.)

Für alle Versuche wurde das gleiche Ozon benutzt, nämlich ein Ozonstrom von 11—14 %, der je nach der Geschwindigkeit des Durchleitens durch 5-proz. Natronlauge und konzentrierte Schwefelsäure auf 4.8—9.3 % Ozon heruntergesetzt wurde.

I. Cyclohexen. 4 g Cyclohexen, in 80 ccm Hexan gelöst, setzten nach dem Ozonisieren 3.7 g festes weißes Ozonid ab, welches nach dem Waschen mit Äther und dem Trocknen im Vakuumexsiccator bei 60—65° schmolz. Das Ozonid ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, wird aber etwas (1:50) von Chloroform aufgenommen.

0.1306 g Sbst.: 0.2634 g CO_2 , 0.0898 g H_2O .

$C_6H_{10}O_3$. Ber. C 55.38, H 7.69.

Gef. » 55.01, » 7.69.

$C_6H_{10}O_4$. Ber. » 49.30, » 6.90.

Wahrscheinlich entspricht dieser Körper dem dimeren normalen Butylenozonid; wegen seiner Schwerlöslichkeit konnten Molekularbestimmungen nicht ausgeführt werden, indessen bleibt es bei der Weiterbehandlung mit starkem Ozon fast unverändert. Aus dem Hexan und dem Waschäther können nach dem Abdampfen im Vakuum 2.7 g öliges Ozonid gewonnen werden, von dem ein Teil im Vakuum unter 12 mm Druck bei ca. 59—60° als ein wasserhelles, stechend campherartig riechendes Liquidum übergeht. Es ist das normale monomere Cyclohexen-ozonid.

II. Pinen (Fraktion 159—160° Normaldruck). 9 g Pinen in 50 ccm Hexan schieden 1.3 g festes Ozonid aus, welche ebenso mit Äther gewaschen und getrocknet wurden.

0.1279 g Sbst.: 0.3016 g CO₂, 0.1021 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₃. Ber. C 65.18, H 8.76.

Gef. » 64.13, » 8.93.

C₁₀H₁₆O₄. Ber. » 60.00, » 8.00.

H. Neresheimer hatte nahe an O₃ liegende Werte gefunden. Die Analyse des öligen Anteils ergab in Bestätigung der Befunde von Neresheimer für ein normales O₃-Ozonid stimmende Werte. Das letztere, wahrscheinlich das Monomere, soll noch näher untersucht werden.

III. Terpeneol. 2 g krystallisiertes Terpeneol von Schimmel, in 100 ccm Hexan gelöst, schieden beim Ozonisieren eine feste, weiße Masse aus, von der das Lösungsmittel dekantiert werden konnte. Durch Auflösen in wenig Äther und Fällen mit Petroläther wurde eine weiße, spröde, bei langem Trocknen etwas klebrig werdende Substanz gewonnen, die wenig explosiv ist und von fast allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzol und Hexan leicht aufgenommen wird.

0.1262 g Sbst.: 0.2754 g CO₂, 0.1004 g H₂O.

C₁₀H₁₇(OH)O₃. Ber. C 59.37, H 8.97.

Gef. » 59.52, » 8.89.

H. Neresheimer¹⁾ hatte in Chloroform ozonisiert und dabei ein öliges Ozonid erhalten, welches ganz verschieden von dem eben beschriebenen war und bei der Analyse fast genau auf die Formel C₁₀H₁₆O₆ stimmende Werte ergab. Es war also jedenfalls 1 Mol. Wasser abgespalten und das dadurch entstandene Menthadien weiter ozonisiert worden.

IV. Citronellol. 5 g Citronellol (Sdp. 112—115° bei 12 mm Druck) wurden in 150 ccm Hexan ozonisiert, dabei schied sich ein dickflüssiges, farbloses Öl ab, welches wie vorher vom Hexan getrennt wurde. Die Menge betrug 6.3 g, aus dem Hexan konnten durch Eindampfen noch weitere 1.5 g gewonnen werden. Zur Reinigung wurde es einmal aus absolutem Äther-Petroläther umgefällt. Leicht löslich in Äther, Essigester, Chloroform, schwerer in Eisessig, Benzol, Alkohol, sehr schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. Es explodiert nicht.

0.1278 g Sbst.: 0.2750 g CO₂, 0.1138 g H₂O.

C₁₀H₁₉(OH)O₃. Ber. C 58.78, H 9.87.

Gef. » 58.69, » 9.96.

Himmelmann hatte beim Ozonisieren in Tetrachlorkohlenstoff auf die Formel C₁₀H₂₀O₆ genau stimmende Werte erhalten, die ebenfalls darauf hindeuten, daß eine Wasserabspaltung eingetreten war.

¹⁾ Inaug.-Diss., Kiel 1907, S. 34.

V. Cholesterin. a) In Tetrachlorkohlenstoff. 2 g Cholesterin wurden in 50 ccm gelöst und ozonisiert; die Lösung schied nach dem Sättigen auf Zusatz von Petroläther ein feines, weißes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver aus, welches nach dem Trocknen im Vakuum folgende Zahlen lieferte:

0.1254 g Sbst.: 0.3189 g CO₂, 0.1106 g H₂O.

C₂₇H₄₄O₆. Ber. C 69.20, H 9.55.

Gef. » 69.20, » 9.86.

C₂₇H₄₅(OH)O₃. Ber. » 74.59, » 10.68.

Die Werte stimmen mit den von Diels vor dem Umlösen gelösten gefundenen überein.

b) In Hexan. 1 g Cholesterin wurde in 80 ccm Hexan gelöst und ozonisiert. Hierbei schied sich ein weißes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver aus, welches, ohne weitere Reinigung im Vakuum getrocknet, bei der Analyse folgende Werte lieferte:

0.1278 g Sbst.: 0.3472 g CO₂, 0.1225 g H₂O.

C₂₇H₄₅(OH)O₃. Ber. C 74.59, H 10.68.

Gef. » 74.09, » 10.79.

Wir beabsichtigen, dieses Cholesterin-ozonid noch näher zu untersuchen.

Zur Kenntnis der Kautschuk-ozonide.

(Bearbeitet von Fr tz Hagedor)

Wie sich herausgestellt hat, bildet der gereinigte natürliche Parakautschuk zwei ganz verschiedene Ozonide, je nachdem man ihn in Chloroform mit gewaschenem, ca. 8-prozentigem oder starkem, 14-prozentigem Ozon behandelt.

I. Normales Kautschuk-diozonid, C₁₀H₁₆O₆. Dies ist früher schon genau beschrieben worden, zum Vergleich wurde es nochmals mit gewaschenem Ozon hergestellt.

Eigenschaften wie früher angegeben, dreimal aus Essigester-Petroläther umgefällt, dicker, sehr zäher Sirup, löslich in Äther, unlöslich in Hexan.

0.1541 g Sbst.: 0.2798 g CO₂, 0.0949 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₆. Ber. C 51.72, H 6.90.

Gef. » 49.52, » 7.11.

Molbestimmung: 26.43 g Eisessig, 0.2386 g Sbst., 0.171 Depression.

Mol.-Gew. Ber. 232. Gef. 206.

II. Kautschuk-dioxonid, C₁₀H₁₆O₈. Wird der Kautschuk mit 14-prozentigem Ozon behandelt, so gewinnt man nach der früher beschriebenen Reinigungsmethode nach dreimaligem Umlösen aus Essigester-Petroläther ein dickflüssiges Öl, welches etwas leichter von allen Lösungsmitteln als das vorhin beschriebene Diozonid aufgenom-

men wird. Sonst ist es diesem aber sehr ähnlich. Bei der Analyse erhält man aber abweichende Werte, die besser auf die Formel $C_{10}H_{16}O_8$ stimmen.

0.1539 g Sbst.: 0.2643 g CO_2 , 0.0909 g H_2O . — 0.1262 g Sbst. : 0.2159 g CO_2 , 0.0686 g H_2O .

$C_{10}H_{16}O_8$. Ber. C 45.45, H 6.06.
Gef. » 46.84, 46.66, » 6.61, 6.08.

Bei der Spaltung mit Wasser verhalten sich die beiden Substanzen sehr ähnlich; es wurden molekulare Mengen in 100 ccm Wasser gekocht und auf ihre Spaltungsgeschwindigkeit verglichen¹⁾.

Von 11.6 g Diozonid wurden in einer Viertelstunde zersetzt 11.15 g, in der zweiten 11.4 g.

Von 13.2 g Dioxozonid wurden in einer Viertelstunde zersetzt 12.8 g, in der zweiten 12.9; hieraus ergeben sich fast identische Spaltungskurven.

Nach dem Erhitzen wurden die Spaltungsprodukte nach der früher beschriebenen Methode quantitativ bestimmt, hierbei erhielt man aber folgende Resultate:

für $C_{10}H_{16}O_8$		für $C_{10}H_{16}O_8$	
Lävulinaldehyd	4.0 g	Aldehyd	2.8 g
Lävulinsäure im V. destilliert	3.0 »	Säure im Vakuum destilliert .	4.0 »
Superoxyd und Harz	2.2 »	Superoxyd und Harz	2.2 »
Summa	9.2 g	Summa	9.0 g
Angewandt	11.6 g	Angewandt	13.2 g
Abzüglich Verlust an Sauerstoff durch Bildung von Aldehyd usw.		desgl.	
berechnet	0.8 »	berechnet	2.3 »
verbleibt Gesamtverlust	1.6 g	desgl.	1.9 g

Der Gesamtverlust ist in beiden Fällen hauptsächlich auf Konto des Lävulinaldehyds zu setzen, dessen Bestimmung mit Hilfe von Phenylhydrazin als Phenyl-methyl-dihydro-pyridazin in verdünnter Lösung nur auf ca. 80% genau ist. Es sei noch erwähnt, daß der künstliche Kautschuk ganz dieselben Spaltungskurven und Spaltungsmengen wie der natürliche liefert.

Wir behalten uns vor, ausführlicher auf diese Befunde zurückzukommen.

¹⁾ Harries und von Splava-Neyman, B. loc. cit.