

über 260° schmelzende Methylenverbindung. Mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung gekocht entwickelt die Säure Cumaringeruch usw.

Kondensation von Phenylacetyl-salicylsäure-
methylester mit Natrium.

Diese noch unbekannt Acylverbindung des Gaultheriaöls gewannen wir durch sechstündiges Kochen äquimolarer Mengen von Gaultheriaöl, Phenyl-essigsäure und Essigsäureanhydrid unter Zusatz von einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in einem Fraktionskolben, der ein Abdestillieren der allmählich frei werdenden Essigsäure gestattete, in einer Ausbeute von über 60% der Theorie. Der Ester siedet unter 2 mm Druck von 166—168° und erstarrt in der Vorlage zu einer sich gegen 50° verflüssigenden, strahligen Masse. Bei der Verseifung zerfällt er glatt in Salicylsäure und Phenyl-essigsäure.

Die Kondensation mit Natrium geschah bei 160—165° und nahm den gleichen Verlauf, wie bei dem Acetylmester. Die durch Mineralsäure aus der Natriumverbindung abgeschiedene feste Substanz schmolz nach dem Umlösen aus Alkohol bei 236°. Ihre Analyse stimmte auf die Formel der Phenyl-benzotetrensäure.

0.1163 g Sbst.: 0.3223 g CO₂, 0.0434 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₃. Ber. C 75.67, H 4.20.

Gef. » 75.59, » 4.18.

Der Körper besitzt gleich der Benzotetrensäure Säure-Eigenschaften. Er gibt in heißer alkoholischer Lösung gelbrote Färbung mit Eisenchlorid. Mit Natriumnitrit reagiert er dagegen nicht.

6. C. Harries und Reinhold Haarmann:

**Über das Verhalten der Phenole bezw. Phenoläther mit
ungesättigter Seitenkette gegen Ozon.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 4. Januar 1915.)

Geschichtliches.

Von C. Harries.

Bekanntlich hat schon Schoenbein¹⁾ gezeigt, daß Äthylen zu Formaldehyd und Ameisensäure durch Ozon oxydiert wird. Analog läßt sich Isoeugenol, wie die französischen Chemiker Otto²⁾ und Verley fanden, mit Ozon in Vanillin umwandeln. Da die spätere

¹⁾ J. pr. [1] 66, 282 [1855].

²⁾ Otto, A. ch. [7] 13, 120 [1898]; Trillat, C. r. 133, 823 [1901].

Entwicklung letzterer Erfindung weiteren Kreisen nicht bekannt sein dürfte, aber von allgemeinem Interesse ist, möchte ich sie zunächst wiedergeben, da auch die Resultate der vorliegenden Untersuchung hierdurch erst die richtige Würdigung erfahren werden.

Als ich im Jahre 1901 in Paris weilte, erzählte mir Professor Haller Folgendes: Die französischen Chemiker hätten ihre Erfindung auch in Deutschland patentieren lassen bezw. zum Patent angemeldet¹⁾. Darauf wäre von seiten einer deutschen Firma beim deutschen Patentamt Beschwerde eingereicht worden, weil {das Verfahren nicht ausführbar²⁾ sei. Als Nachprüfer sei vom Deutschen Kaiserlichen Patentamt ein namhafter deutscher Chemiker (O. N. Witt) beauftragt worden, der auf Grund seiner Versuche die Angaben der deutschen Firma bestätigte und zu dem Ergebnis kam, daß das französische Verfahren nicht zu den bezeichneten Resultaten führe. Man könne sich denken, welche Empörung über diesen Ausspruch in Frankreich herrsche, da tatsächlich eine Fabrik täglich so und soviel Kilo Vanillin nach dem »unmöglichen« Verfahren produziere. — Soweit Professor Haller. — Ich habe den Tatbestand später von verschiedenen Seiten bestätigen hören, und ich muß sagen, daß mir der Vorwurf, der in ihm für Deutschland lag, nicht angenehm war. Später erfuhr ich, daß die französische Firma ihre Tätigkeit habe einstellen müssen, da die Darstellung von Vanillin nach der Ozonmethode recht schlecht ginge und nicht rentabel sei. Meine während vieler Jahre fortgesetzten Bemühungen, die sich mit diesem Problem beschäftigten, haben jetzt zur vollständigen Klarlegung der Angelegenheit in chemischer Beziehung geführt.

Die ersten Versuche auf diesem Spezialgebiete entfallen in das Jahr 1904. Damals unternahm ich es gemeinschaftlich mit meinem Schüler Valentin Weiß, die Phenole Eugenol, Isoeugenol, Safrol und Isosafrol in ihre Ozonide umzuwandeln bezw. die Spaltungsprodukte derselben zu isolieren. Die Versuche, welche mit 10—12-proz. Rohozon angestellt wurden, erfuhren viele Mißerfolge — wir erhielten meistens Schmierigkeiten und Harze —, beim Isoeugenol

¹⁾ D. R.-P. 97620.

²⁾ Es ist auch geltend gemacht worden, wie mir von anderer Seite mitgeteilt wurde, daß Isoeugenol schon durch Luftsauerstoff allein zu Vanillin oxydiert werde, und es sei nicht erwiesen, daß das Auftreten von Vanillin bei der Oxydation mit ozonhaltigem Sauerstoff von der Wirkung des Ozons herühre. Daß dieser Einwand berechtigt ist, konnten wir zeigen; vergleiche den von uns angestellten Kontrollversuch, der beweist, daß Sauerstoff allein aus Isoeugenol Vanillin zu erzeugen vermag.

konnte indessen einmal die Bildung von wenig Vanillin konstatiert werden. Da aber Sauerstoff allein auch Vanillin erzeugt, war dieses Resultat nicht maßgebend, und im wesentlichen ließen sich also die Angaben von Witt bestätigen. Als ich noch weiter mit der Klärung dieser Frage beschäftigt war, veröffentlichte Semmler¹⁾ eine Arbeit über die Oxydation des Safrols mit Ozon, wobei er den Homopiperonylaldehyd gewann:



Diese Arbeit zeigte, daß Semmler wohl die gleichen Resultate wie wir gehabt hatte, denn sonst hätte er auch das Eugenol zu dem viel interessanteren Homovanillin oxydiert. Aber dies war ihm nicht geglückt. Ferner ging aus diesen verschiedenen Arbeiten hervor, daß Phenole durch Ozon leicht weitergehend verändert werden, während neutrale Phenoläther beständiger sind. Eine Bestätigung dieser Ansicht brachte zuerst Majima²⁾ im Kieler Laboratorium, der bewies, daß Methyl-eugenol mit 15-prozentigem Ozon ein Triozonid $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3, \text{O}_9$, mit 6-proz. Ozon ein Monozonid $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2, \text{O}_2$ liefert. Riedl von Riedenstein³⁾ versuchte, aus dieser Beobachtung weitere Konsequenzen zu ziehen, indem er Anethol, Eugenol, Acet-eugenol, Methyl-eugenol mit starkem und schwachem Ozon — er ging bereits auf 3—4 % Ozon herunter — behandelte. Er konnte feststellen, daß Eugenol mit schwachem Ozon ein normales Ozonid bildet. Die Spaltungsversuche zeitigten aber keine erfreulichen Ergebnisse. Trotz dieser vielen Mißerfolge habe ich gemeinschaftlich mit Reinhold Haarman das Problem erneut aufgenommen.

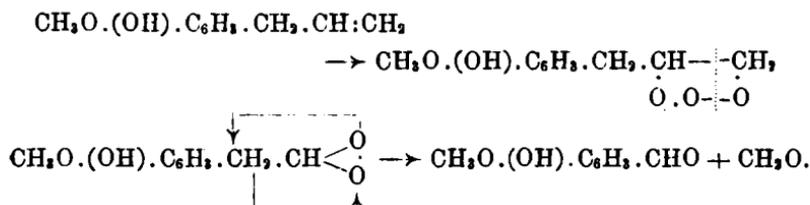
Wir sind zunächst noch weiter in der Konzentration des Ozons heruntergegangen und haben Eugenol, Methyl-eugenol, Acet-eugenol, Isoeugenol, Acet-iseoeugenol mit einprozentigem, ganz trockenem Ozon behandelt, wobei es uns gelang, fast überall die normalen Ozonide zu isolieren. Die Versuche zur Spaltung der Ozonide mit Wasser oder Eisessig verliefen aber auch sehr wenig befriedigend. Isoeugenol lieferte zwar etwa 25—35 % Vanillin neben viel Harz, Eugenol dagegen undefinierbare Öle, aber auch aus Acet-eugenol entstand Vanillin neben Acet-homovanillin und viel Harz. Wir nahmen zuerst an, daß das Vanillin aus einer Beimengung des Eugenols von Isoeugenol herstamme. Später aber kamen wir doch zu dem Ergebnis, daß die Bildung des Vanillins aus Acet-

¹⁾ Semmler und Bartelt, B. 41, 2751 [1908]. Die Verfasser haben wahrscheinlich 6-proz. Ozon benutzt.

²⁾ Riko Majima, B. 42, 3868 [1909].

³⁾ Vergl. Inaug.-Diss., Kiel 1911, S. 31—37; A. 390, 259 [1912].

eugenol direkt erfolgt. Bei der Spaltung des Ozonids mit Eisessig oder Wasser entsteht wahrscheinlich als Zwischenprodukt ein bisher nicht isolierbares Peroxyd des Homovanillins, das sich in Form-
aldehyd und Vanillin umlagert:



Als diese Versuche ergeben hatten, daß man durch die gewöhnliche direkte Zersetzung der Ozonide nur z. T. beim Isoeugenol, beim Eugenol und Acet-eugenol aber nicht den gewünschten Aldehyd erhalten konnte, kamen wir dazu, die Spaltung indirekt auf Grund älterer Erfahrungen auszuführen. Früher ist nämlich gefunden worden¹⁾, daß sich die Ozonide mit schwachen Reduktionsmitteln, z. B. Aluminiumamalgam, in ätherischer Lösung zu den jeweiligen Aldehyden bezw. Alkoholen reduzieren lassen. Die Versuche ergaben aber damals keine ausreichenden Resultate, weil die Ausbeuten gering waren und immer Gemenge von Aldehyden mit den Alkoholen entstanden. Diese Methode ist nun dahin abgeändert worden, daß Zinkstaub und Eisessig in ätherischer Lösung unter guter Kühlung angewendet werden, wobei nur die Aldehyde neben etwas Ausgangsmaterial und wenig Harz entstehen. Wir erhielten so sehr glatt den lang gesuchten Homovanillinaldehyd aus Eugenol, aus Isoeugenol aber in einer Ausbeute von mindestens 71 % das Vanillin.

Jetzt lassen sich die verschiedenen Ergebnisse der französischen Chemiker und des Nachprüfers des Kaiserl. Deutschen Patentamtes erklären. Die ersteren haben zunächst mit den früheren einfachen Ozonapparaten gearbeitet und nur schwachprozentige Ozonströme erhalten, welche, wie wir zeigten, die Bildung von Vanillin aus Isoeugenol mit einer Ausbeute bis zu höchstens 38 % gestatten. Diese Ausbeute ist für technische Zwecke vielleicht noch rentabel. Wahrscheinlich haben sie später stärkere Ozonströme gebraucht und sind zu immer schlechteren Ausbeuten gelangt, worauf die Fabrikation eingestellt werden mußte. Der Nachprüfer des Kaiserl. Deutschen Patentamtes benutzte, wie ich erfahren habe, gleich die großen Ozonapparate der Firma Siemens & Halske, welche erheblich höherprozentiges Ozon erzeugen, und so konnte er beim Iso-

¹⁾ A. 343, 318 [1905]; B. 39, 2850 [1906].

eugenol nur zu Harzen gelangen, wie wir es bestätigt haben. Die französischen Chemiker sind insofern an diesem zuerst anscheinend sich widersprechendem Ergebnis nicht unschuldig, als sie den wahren Vorgang nicht erkannten, indem sie die intermediäre Bildung der Ozonide übersahen. Allerdings hätte die Untersuchung ihrer Bildungsweise in dieser Gruppe gerade sehr erhebliche Schwierigkeiten verursacht, welcher Umstand ihnen wieder als Entschuldigung dienen kann.

Experimentelles.

Das zur Verwendung gelangende 1-proz. Ozon wurde in der Weise bereitet, daß gewöhnliches 14-proz. Ozon, mit dem Apparat von 10 neben einander geschalteten Röhren erzeugt, zunächst durch 5-proz. Natronlauge, danach durch konzentrierte Schwefelsäure und schließlich durch ein 40 cm langes, mit Phosphorperoxyd beschicktes Rohr geleitet wurde; durch letzteres wird der Ozongehalt sehr erheblich herabgesetzt.

Kontrolle:

	Geschwindigkeit pro Stunde	primäre Spannung	ccm $\frac{1}{100}$ -Thio- sulfat	Prozent Ozon
1.	10 l	90 Volt	12.05	1.01
2.	10 l	90 "	12.25	1.03

Gehalt pro Liter Sauerstoff im Mittel: 1.02

I. Versuche mit Isoeugenol.

Isoeugenol-ozonid.

5 g Isoeugenol vom Sdp. 139—141° unter 13 mm Druck werden in 250 g Hexan mit 1-proz. Ozon gesättigt. Dabei scheidet sich ein gelber Sirup von wenig explosiven Eigenschaften ab. Einmal aus Essigester, Petroläther umgefällt und im Vakuum getrocknet, lieferte der recht zersetzliche Körper folgende Zahlen, die anzeigen, daß ein normales Ozonid vorliegt:

0.1226 g Subst.: 0.2578 g CO₂, 0.0656 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₅. Ber. C 56.60, H 5.60.

Gef. > 57.35, > 5.99.

Aus der Hexanlösung ließ sich durch Einengen im Vakuum bei 20° ein stark explosives, gelbliches Öl in geringer Menge isolieren, welches nicht weiter untersucht wurde.

Ozonisierung des Isoeugenols in Eisessig und seine Spaltung.

20 g Isoeugenol wurden in 160 g Eisessig mit 1-proz. Ozon gesättigt. Darauf wird die Lösung auf dem Wasserbade ca. 15 Minuten

erhitzt, wobei Gasentwicklung erfolgt und Acetaldehyd entweicht. Der Eisessig wird darauf im Vakuum abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Unter 13 mm Druck siedet bei 150—200° ein gelbes Öl über, das nach einiger Zeit teilweise erstarrt. Der harzige Rückstand betrug 8 g. Die Fraktion 150—200° ergibt bei wiederholter Destillation 7.0 g eines festen Destillats, welches, aus Ligroin umkrystallisiert, bei 79° schmolz und somit reines Vanillin darstellt. Die Ausbeute beträgt also ca. 37.8 % der Theorie.

Oxydation des Isoeugenols mit Sauerstoff in Eisessig-Lösung.

Es ist bekannt, daß auch Sauerstoff allein in manchen Fällen die Doppelbindung ungesättigter Körper unter Bildung von Aldehyden zu sprengen vermag. Deshalb wurde zum Vergleich mit dem vorhergehend beschriebenen Versuch, Isoeugenol mit Sauerstoff behandelt, um zu sehen, welchen Einfluß der ozonisierte Sauerstoff auf die Ausbeute an Vanillin ausübt.

In die Lösung von 20 g Isoeugenol in 160 g Eisessig wurde trockner Sauerstoff aus der Bombe 120 Stunden eingeleitet. Die Lösung nahm hierbei allmählich dunkelbraune Färbung an. Die weitere Verarbeitung erfolgte darauf wie vorher geschildert. Man erhielt drei Fraktionen:

I.	135—148°	13 mm Druck	4.1 g unverändertes Isoeugenol
II.	148—240°	13 » »	4.6 » dunkles Öl
III.	240—260°	13 » »	1.3 » » •
IV.	Rückstand		10 » braunes Harz

Die Fraktion II war nicht zum Erstarren zu bringen, enthielt aber Vanillin, wie aus der leichten Bildung des *p*-Nitrophenylhydrazons vom Schmp. 227° hervorging. Die Ausbeute an Vanillin dürfte danach auf mindestens 12 % zu berechnen sein. Es ist damit festgestellt, daß auch Sauerstoff allein Isoeugenol zu Vanillin zu oxydieren vermag.

Reduktion des Isoeugenol-ozonids.

20 g Isoeugenol werden in 1000 g trockenem Essigester mit 1-proz. Ozon gesättigt, nachher wird der Essigester im Vakuum bei 20° Heizbad-Temperatur abdestilliert, der ölige Rückstand, das Isoeugenol-ozonid, in ca. 300 ccm Äther aufgenommen und durch allmählichen Zusatz von 120 g reinem Zinkstaub¹⁾ und 60 g Eisessig unter guter Kühlung

¹⁾ Von Merck bezogen; der von Kahlbaum gelieferte wirkt zu stark und ruft stets nach einiger Zeit explosionsartiges Aufkochen hervor.

und Schütteln reduziert. Nach dem Absaugen des unverbrauchten Zinkstaubes wird die Ätherlösung mit 100 g gefällttem Calciumcarbonat und 200 ccm Wasser einige Stunden geschüttelt, darauf der Äther abgehoben, die wäßrige Lösung mit Äther ausgeschüttelt, beide vereinigt und abgedampft. Der Rückstand liefert bei der Destillation im Vakuum 2 Fraktionen:

I.	120°	12 mm Druck	2 g Isoeugenol
II.	152—165°	12 » »	13 » Vanillin
III.	Rückstand		3 g Harz.

Die Fraktion II erstarrt sofort in der Vorlage zu einem Krystallkuchen vom Schmp. 73°, während reines Vanillin bei 70° schm. t. Die Ausbeute beträgt ca. 71 %.

Man erhöht die Ausbeute nicht unwesentlich, wenn die Destillation unter stark vermindertem Druck bei 0.3—0.5 mm vorgenommen wird.

Ozonisierung von Acet-isoegenol.

Bei diesem Versuche haben wir die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß Acet-isoegenol, selbst mit 1-proz. Ozon in sehr verdünnter Essigester-Lösung behandelt, mehr Ozon aufnimmt, als seinem normalen Sättigungsgrad entspricht. Der aus Essigester-Petroläther zweimal umgefällte Körper erstarrt im Vakuum vollkommen zu einer krystallinischen Masse, welche die bekannten Ozonid-Reaktionen anzeigt!

0.1345 g Sbst.: 0.2344 g CO₂, 0.0606 g H₂O. — 0.1253 g Sbst.: 0.2221 g CO₂, 0.0562⁷g H₂O.

C ₁₂ H ₁₄ O ₃ + O ₃ .	Ber. C 56.70,	H 5.50.
C ₁₂ H ₁₄ O ₃ + O ₆ .	» » 47.70,	» 4.70.
	Gef. » 47.53, 48.34,	» 5.04, 5.02.

Bei der Spaltung dieses Ozonids mit Eisessig konnten wir nur Acet-vanillinsäure vom Schmp. 145° (Tiemann 142°) in nicht erheblicher Ausbeute erhalten.

II. Versuche mit Eugenol.

Das normale Eugenol-ozonid¹⁾ ist bereits von Riedl von Riedenstein beschrieben worden, wir erhielten mit 1-proz. Ozon auch in Essigester dasselbe ölige Produkt, es ist erheblich explosiver und beständiger als Isoeugenol-ozonid. Die Zersetzung des Eugenol-ozonids durch Erhitzen mit Eisessig hat schon Riedl studiert, er erhielt bei der Destillation ein dunkles Öl, welches er als Homovanillin

¹⁾ Inaug.-Diss. Kiel 1911.

anspruch. Bei der Wiederholung dieser Versuche in größerem Maßstabe konnten wir aber nur ein braunes Öl vom Sdp. 120—200° unter 0.5 mm Druck erhalten, das alsbald verharzte. Homovanillin läßt sich auf diesem Wege nicht gewinnen.

Reduktion des Eugenol-ozonids. Homovanillin,
 $\text{CH}_3\text{O} \cdot (\text{HO})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$.

40 g Eugenol werden in 2000 g Essigester mit 1-proz. Ozon gesättigt, worauf im Vakuum zur Sirupkonsistenz vorsichtig eingedampft wird. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen und mit 240 g Zinkstaub und 120 g Eisessig genau nach der vorhin angegebenen Methode reduziert, mit Calciumcarbonat und Wasser von Säuren befreit und das Reaktionsprodukt bei 0.4—0.5 mm Druck fraktioniert.

I.	80—102°	0.4 mm Druck	6.0 g Eugenol
II.	108—126°	0.4 » »	17.7 » Homovanillin
III.	Rückstand		Harz gering.

Die Hauptmenge von II ging beim Rektifizieren bei 112—116° über. Diese sott bei weiterer Fraktionierung von 111—114° unter 0.45 mm Druck und betrug 8.5 g eines dicken, farblosen Öls, welches milchig getrübt war. Diese Trübung behielt das Präparat trotz mehrfacher Destillation bei. Die Analyse zeigte an, daß das Homovanillin vorlag, aber wahrscheinlich noch durch etwas Peroxyd verunreinigt war.

0.1415 g Sbst.: 0.8335 g CO_2 , 0.0757 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 65.00, H 6.10.

Gef. » 64.28, » 5.98.

Das Homovanillin besitzt einen Geruch nach Vanille, ist in Wasser schwer löslich, oxydiert, in Methylalkohol aufgenommen, sofort fuchsinschwellige Säure und reduziert in der Kälte Fehlingsche Flüssigkeit. In ganz verdünnter Natronlauge löst es sich mit hellgelber Farbe, mit stärkerer verharzt es sofort. Die Derivate krystallisieren meistens schön.

Das *p*-Nitrophenylhydrazon krystallisiert aus absolutem Alkohol in dunkelgelben Nadeln. vom Schmp. 150°.

0.1288 g Sbst. (i. V. bei 100° getrocknet): 0.2821 g CO_2 , 0.0597 g H_2O .

0.1134 g Sbst.: 13.9 ccm N (19°, 757 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 59.80, H 5.00, N 13.90.

Gef. » 59.73, » 5.19, » 14.04.

Das Semicarbazon nach v. Baeyer, Thiele bereitet, scheidet sich nur zum Teil direkt ab. Man dunstet die Reaktionsflüssigkeit ein und zieht den Rückstand mit heißem Methylalkohol aus. Wiederholt aus Methylalkohol umkrystallisiert, bildet es wenig gefärbte harte Prismen, die bei 173° schmelzen.

0.1264 g Sbst. (bei 100° i. V. getrocknet): 0.2470 g CO₂, 0.0684 g H₂O.
 — 0.1263 g Sbst.: 21.0 ccm N (22°, 757.8 mm).

C₁₀H₁₂O₂N₂. Ber. C 53.8, H 5.80, N 18.80.
 Gef. » 53.3, » 6.05, » 18.81.

Das Oxim wird durch Versetzen einer Methylalkohollösung des Homovanillins mit einer wäßrigen Auflösung von Hydroxylaminchlorhydrat und Neutralisieren mit Natriumacetat (Natriumbicarbonat wirkt verharzend) erhalten. Man dunstet die Reaktionsmasse ein und extrahiert den Rückstand mit Äther. Aus Essigester krystallisiert es in großen, glasklaren Blättern oder Nadeln vom Schmp. 115°. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0.1206 g Sbst.: 0.2628 g CO₂, 0.0644 g H₂O. — 0.1106 g Sbst. (bei 78° i. V. getrocknet): 7.8 ccm N (21°, 760.2 mm).

C₉H₁₁O₂N. Ber. C 59.70, H 6.10, N 7.70.
 Gef. » 59.43, » 5.97, » 8.04.

Das Homovanillin liefert beim Schütteln mit Natriumbisulfid-lösung sofort eine schwer lösliche, weiße, pulverige Doppelverbindung, die aber nach den Resultaten der Analyse keine normale Zusammensetzung besitzt.

Acet-eugenol bildet im Unterschied zum Acet-isoegenol ein normales Ozonid. Hierzu werden 5 g Aceteugenol in 250 g Hexan mit 1-proz. Ozon gesättigt, dabei scheidet sich eine weiße, feste, klebrige Masse aus, die aus Äther in weißen Täfelchen und Nadelchen vom Schmp. 63° krystallisiert.

0.1267 g Sbst. (i. V. getrocknet): 0.2666 g CO₂, 0.0646 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₃ + O₃. Ber. C 56.70, H 5.50.
 Gef. » 57.39, » 5.71.

Die Spaltung des Aceteugenol-ozonids mit Eisessig ergab ein Öl und einen krystallinischen Körper. Das Öl scheint außer Vanillin Acet-homovanillin zu enthalten — *p*-Nitrophenylhydrazon, hellgelbe Blättchen, Schmp. 179°. Die feste Substanz ist Acet-homovanillinsäure, Schmp. 134°, die beim Verseifen mit Alkali Homovanillinsäure¹⁾, Schmp. 139°, liefert.

Methyleugenol-ozonid ist bereits von Majima²⁾ beschrieben worden. Bei seiner Spaltung in Eisessig konnten wir nur die Bildung von Methyl-vanillin konstatieren, wir stellten aus der Fraktion

95—120° 0.6 mm Druck
 und 120—155° 1.2 » »

¹⁾ Tiemann und Nagai (B. 10, 202 [1877]) geben 140° bzw. 142—143° an. Wir konnten aber bei Nacharbeitung der Versuche von Tiemann und Nagai nur den Schmp. 139° für reine Homovanillinsäure bestätigen.

²⁾ B. 42, 3665 [1909].

das *p*-Nitrophenylhydrazon dar; es schmolz bei 210° und war identisch mit Methyl-vanillin-*p*-nitrophenylhydrazon.

Reduktion des Methyl-eugenol-ozonids.

Methyl-homovanillin.

Die Reduktion läßt sich genau wie beim Eugenol- und Isoeugenol-ozonid ausführen. Bei der Destillation des Reduktionsproduktes erhält man eine von 110—115° unter 0.6 mm (112—113°) übergehende Fraktion, welche ein hellgelbes, dickliches Liquidum bildet. Es rötet fuchsin-schweflige Säure und reduziert Fehlingsche Lösung. Von Derivaten werden leicht erhalten das *p*-Nitrophenylhydrazon vom Schmp. 157° und das Semicarbazon, Schmp. 181°. Das Methyl-homovanillin ist noch nicht genauer untersucht worden; wir behalten uns vor, die Angaben darüber später zu vervollständigen und ev. zu rektifizieren. Auch das Homovanillin soll noch eingehender bearbeitet werden.

7. Fritz Ephraim und Adolph Jahnsen: Über die Natur der Nebenvalenzen. VIII.

Beständigkeit der Ammoniakate von Chloraten, Bromaten und Jodaten. — Thermische Dissoziation und Explosion.

(Eingegangen am 30. Dezember 1914.)

In Fortsetzung früherer Untersuchungen¹⁾ wünschten wir, die Existenzgebiete der Ammoniakate von Chloraten, Bromaten und Jodaten zweiwertiger Metalle zu ermitteln. Die Darstellung dieser bisher fast durchgängig noch unbekanntem Verbindungen gelang zwar leicht nach den unten beschriebenen Methoden, die Aufnahme der Ammoniak-Tensionskurven war aber nicht in allen Fällen durchführbar, da sich die Chlorat- und vor allem die Bromat-Ammoniate als äußerst heftige Explosivstoffe erwiesen, die zwar bei gewöhnlicher Temperatur ungefährlich sind, beim Erwärmen aber Wirkungen ausüben, die denen der Metallazide nicht nachstehen.

Wir ermittelten zuerst die Temperaturen, bei denen die Explosion eintritt, um zu sehen, bis wie weit wir die Körper zwecks Tensionsmessung ungefährdet erhitzen könnten, und nahmen dann die Tensionskurven so weit auf, daß wir der Explosionstemperatur nicht allzu nahe kamen. Es zeigte sich hierbei, daß bei den Chlorat-Ammoniaten

¹⁾ B. 45, 1322 [1912]; 46, 3103, 3742 [1913]; 47, 1828 [1914]; Ph. Ch. 81, 513, 539; 83, 196 [1913].