

die Reaktion vollständig beendet. Die hellgelb gefärbte Reaktionsflüssigkeit wird zunächst zur Entfernung des Lösungsmittels langsam an der Kolonne destilliert und hierauf der Rückstand, dessen Menge etwa 10 ccm beträgt, mehrmals sorgfältig fraktioniert. Es gelingt hierbei, in einer Ausbeute von 4—5 g eine gelblich gefärbte Fraktion herauszudestillieren, deren Siedepunkt unter 759 mm bei 113—114° liegt. Sie besitzt einen angenehmen, schwach pfefferminzartigen Geruch und gab bei der Analyse die für den Methyläther des Dimethylketols stimmenden Zahlen:

0.1322 g Sbst.: 0.2836 g CO₂, 0.1153 g H₂O.
 C₅H₁₀O₂. Ber. C 58.82, H 9.80.
 Gef. » 58.50, » 9.68.

32. Otto N. Witt: Über das Verhalten von Phenolen mit ungesättigten Seitenketten gegen Ozon.

(Eingegangen am 9. Februar 1915.)

Aus der von Hrn. C. Harries verfaßten geschichtlichen Einleitung zu einer im ersten Hefte der diesjährigen »Berichte« veröffentlichten Abhandlung der HHrn. C. Harries und Reinhold Haarmann (S. 33) erfahre ich zu meinem Erstaunen, daß nach einer Angabe des Hrn. Haller aus dem Jahre 1901 in Frankreich »Empörung« über von mir gemachte Angaben geherrscht hätte, und daß dies Hrn. Harries »im Interesse Deutschlands nicht angenehm« gewesen wäre. Hätte Hr. Haller, der während fast des ganzen Sommers 1900 täglich mit mir zu tun hatte, mir selbst die Mitteilung gemacht, die er später hinter meinem Rücken andren zu machen für gut befand, so hätte ich ihm sofort die Angaben zugänglich machen können, welche ich nachstehend in aller Kürze erst jetzt veröffentlichte, um mich zu rechtfertigen.

Zu einer früheren Veröffentlichung habe ich keine Veranlassung gehabt, weil es sich um Untersuchung einer Patentanmeldung handelte, welche ich im Auftrage der Firma Haarmann & Reimer ausgeführt habe. Die Versuche sind Anfang Dezember 1896 unter Benutzung einer Ozon-Anlage der Firma Siemens & Halske angestellt worden, wie sie damals für Bleichereizwecke von dieser Firma gebaut wurden. Schon einige Zeit vorher hatte ich selbst eine solche Anlage auf ihre Leistung untersucht. In diesen Apparaten wurde ein Strom sorgfältig gereinigter und getrockneter Luft in solcher Weise behandelt, daß ihr Ozongehalt beim Verlassen des Apparates 3 % betrug. An eine Ozo-

nisation von reinem Sauerstoff zu technischen Zwecken war damals nicht zu denken, da dieses Gas damals ausschließlich nach dem Brin-Verfahren gewonnen wurde und etwa 5 Mk. pro Kubikmeter kostete.

Die Patentanmeldung Nr. 60429 von M. Otto und A. Verley, um deren Nachprüfung es sich handelte, schrieb vor, die Phenole mit ungesättigten Seitenketten, Eugenol und Iso-eugenol, Safrol und Iso-safrol, Anethol und Estragol in ihrem fünffachen Gewicht Eisessig zu lösen und mit soviel Ozon zu behandeln, daß etwa das gleiche Gewicht desselben auf das Phenol einwirke. In verschiedenen Schriftsätzen der Patentanmelder wurde auf die Verwendung eines möglichst hochprozentigen Ozons besonderer Nachdruck gelegt. Dieser Forderung entsprach nach damaligen Auffassungen eine Luft mit 3 % Ozon, wie sie von dem mir durch die Firma Siemens & Halske gütigst zur Verfügung gestellten Apparat geliefert wurde.

Die Patentanmeldung schrieb ferner vor, bei einer Temperatur von 50° zu arbeiten, bei welcher Ozon sich schon stark zersetzt. Ich habe daher neben den genau nach der Vorschrift angestellten Versuchen auch noch solche bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt, sowie endlich solche, bei denen das Ozon in sehr großem Überschuß 6 Stunden lang in die Lösungen der Phenole eingeleitet wurde.

Vor Beginn der eigentlichen Oxydationsversuche habe ich mich davon überzeugt, daß Ozon auf Eisessig nicht einwirkt und auch selbst von Eisessig nicht angegriffen wird. Während der Versuche habe ich mich davon überzeugt, daß kein Ozon unangegriffen entwich. Selbst bei den sechsstündigen Dauerversuchen war dies nicht der Fall.

Die Aufarbeitung der ozonisierten Flüssigkeiten geschah in der Weise, daß sie mit viel Wasser versetzt, mit Magnesiumcarbonat genau neutralisiert, dann mit Äther ausgeschüttelt wurden. Dem ätherischen Auszug wurde der gebildete Aldehyd mit Bisulfit entzogen. Die Bisulfitlösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und nun der Aldehyd wieder mit Äther ausgeschüttelt.

Mit jedem der untersuchten Phenole wurden die Versuche in den drei oben gekennzeichneten Abänderungen vorgenommen. Die besten Resultate wurden mit den Dauerversuchen (c) erzielt, die Versuche nach der Vorschrift der Anmeldung (a) und die in der Kälte angestellten (b), bei denen eine der Menge des Phenols gleiche Menge Ozon zur Anwendung kam, gaben sehr schlechte Resultate.

Es wurden erhalten: Aus Anethol 0.4 % (a) und 0.3 % (b), sowie 1.4 % (c) an Anisaldehyd. Aus Eugenol 0.36 % (a), 0.18 % (b) und 0.35 % (c) an Vanillin. Aus Iso-eugenol 0.7 % (a), 0.2 % (b) und 2.0 % (c) an Vanillin.

Zum Vergleich sei angeführt, daß damals bei der fabrikmäßigen Methode der Darstellung von Vanillin durch Oxydation von Iso-eugenol-acetat mit Kaliumbichromat Ausbeuten von 28—30 % erhalten wurden. Ich war also vollständig berechtigt, in meinem Gutachten zu erklären, daß das von Otto und Verley zum Patent angemeldete Verfahren keinen technischen Fortschritt darstelle.

Ich bestreite nicht, daß für das Ozonverfahren vielleicht etwas günstigere Bedingungen sich hätten auffinden lassen. Aber meine Aufgabe bestand nicht darin, sondern in der Prüfung des bei genauer Innehaltung der in der Patentanmeldung gegebenen Vorschrift erhältlichen Resultates.

Als ich dann im Jahre 1900 in Paris, so viel ich mich erinnere, von Hrn. E. de Laire, hörte, daß die Anmelder tatsächlich nach dem Ozon-Verfahren zu arbeiten behaupteten, habe ich neben der immerhin vorhandenen Möglichkeit, daß in Wirklichkeit doch das alte Bichromat-Verfahren zur Anwendung käme, auch die andre Erklärung ins Auge gefaßt, daß bei Verwendung von ozonisiertem Sauerstoff vielleicht etwas günstigere Ergebnisse erzielt werden könnten, als mit ozonisierter Luft. Aber auch in diesem Falle schien mir eine Konkurrenz des teuren Ozon-Verfahrens mit der bewährten Bichromat-Methode als aussichtslos.

Die Folgezeit hat bewiesen, daß ich mit dieser Schlußfolgerung das Richtige getroffen hatte.

Charlottenburg, Februar 1915.

33. Géza Zemplén: Über die Gentiobiose.

[Aus dem Organ.-chemischen Institut der techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 1. Februar 1915.)

Die Gentiobiose, die zuerst von Bourquelot und Hérissé¹⁾ entdeckt wurde, erlangte in letzterer Zeit dadurch eine große Wichtigkeit, daß es diesen Forschern gelang, das Disaccharid aus Glucose durch biochemische Synthese mittels Emulsins²⁾ zu erhalten. Diese Synthese stimmt mit den Angaben von Armstrong³⁾, der bei der

¹⁾ Ém. Bourquelot und H. Hérissé, C. r. **132**, 571 [1900]; **135**, 290, 399 [1901]; Journal de Pharmacie et de Chimie [6] **16**, 420 [1901].

²⁾ Ém. Bourquelot, H. Hérissé und J. Coirre, C. r. **157**, 732—734 [1913]; Journal de Pharmacie et de Chimie [7] **8**, 441 [1913].

³⁾ E. F. Armstrong, Die einfachen Zuckerarten und die Glucoside, 1913, S. 117.