

## 204. H. Staudinger: Über die Autoxydation organischer Verbindungen, V.<sup>1)</sup>: Über die Konstitution der Ozonide<sup>2)</sup>.

[Aus d. Chem. Institut d. Eidgen. Techn. Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 15. April 1925.)

Wie in den voranstehenden beiden Arbeiten ausgeführt, sind die primären Anlagerungsprodukte von Sauerstoff an ungesättigte Verbindungen nicht bekannt, sondern nur sekundäre Umwandlungsprodukte dieser unbeständigen Mol-Oxyde, also Polymerisationsprodukte oder Spaltprodukte. Auch für die Einwirkung von Ozon auf ungesättigte Verbindungen muß eine ähnliche Annahme gemacht werden, und danach sind die bis jetzt isolierten Ozonide, sowohl die monomeren wie die polymeren, in der Regel sekundäre Produkte, die sich durch Umwandlung eines unbeständigen primären Anlagerungsproduktes, eines Mol-Ozonids, gebildet haben. Diese Annahme ist notwendig, weil die Monomeren, nachdem sie isoliert sind, sich nicht in die Polymeren überführen lassen.

In dieser Richtung wurden die Ozonide des Dicyclopentadiens und Dihydro-dicyclopentadiens genauer untersucht. Aus Dicyclopentadien erhält man beim Arbeiten in Eisessig ein leicht lösliches Diozonid, das monomolekular ist und sich leicht spalten läßt. In Tetrachlorkohlenstoff resultiert dagegen ein völlig unlösliches Ozonid, das nach dem physikalischen Verhalten hochpolymer ist und sich schwer spalten läßt. Ähnliche Erfahrungen wurden bei dem Dihydro-dicyclopentadien gemacht: Wenn nun diese Polymeren durch Polymerisation der Monomeren entstanden wären, so müßten diese in die Polymeren überzuführen sein. Dies ist aber nicht der Fall, und deshalb ist die Annahme notwendig, daß beide Verbindungen durch Umwandlung eines primären Reaktionsproduktes entstehen; und zwar ist das monomere Ozonid dessen Umlagerungsprodukt, während das andere ein Polymerisationsprodukt darstellt. Auch schon früher wurde von Harries z. B. bei der Ozonisation des Cyclopentens und Cyclohexens die Beobachtung gemacht<sup>3)</sup>, daß Monomere neben hochmolekularen Polymeren entstehen; nur wurde dort nicht die Schlußfolgerung gezogen, daß diese Produkte nicht miteinander in Beziehung stehen können, da eine Polymerisation bei den isolierten Produkten nicht mehr stattfindet<sup>4)</sup>. Es können also hier die monomeren Körper zu den polymeren nicht in derselben Beziehung stehen wie Formaldehyd zu Poly-oxymethylen oder Dimethylketen zu Poly-dimethylketen.

Zu einem Verständnis dieser und einer ganzen Reihe anderer Beobachtungen bei der Ozon-Einwirkung gelangt man dagegen durch die obige Annahme, daß sich primär unbeständige „Mol-Ozonide“ bilden<sup>5)</sup>, die

<sup>1)</sup> IV. Mitteilung siehe voranstehend.

<sup>2)</sup> In bezug auf Literatur vergl.: Harries, Untersuchungen über das Ozon (Berlin 1916); E. Fonrobert, Das Ozon (Stuttgart 1916).

<sup>3)</sup> vergl. z. B. A. 410, 21 [1915]; B. 48, 32 [1915].

<sup>4)</sup> Harries, vergl. A. 410, 30 [1915], beschreibt die Polymerisation des rohen Cyclopenten-ozonids in ein Polymeres bei der Belichtung. Danach scheint das Mol-Ozonid in einigen Fällen beständig zu sein. Das destillierte monomere Produkt polymerisiert sich dagegen nicht mehr, ist also ein Iso-ozonid.

<sup>5)</sup> Die primären, nicht faßbaren Einwirkungsprodukte von Ozon sollen als „Mol-Ozonide“ bezeichnet werden, analog wie die nicht faßbaren primären Sauerstoff-Einwirkungsprodukte „Mol-Oxyde“ genannt werden.

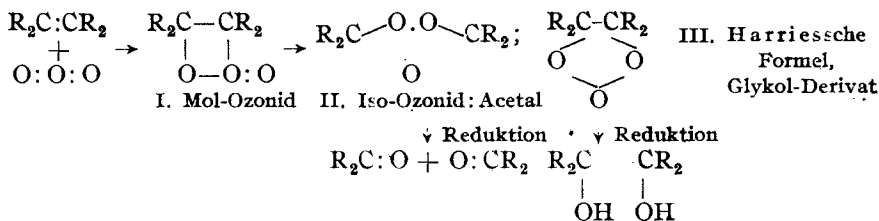
ähnlich labil sind wie die primären „Mol-Oxyde“ der Autoxydation, und im Gegensatz zu der Harriesschen Formulierung Vierringe darstellen<sup>6)</sup>, die sich äußerst leicht verändern.

Auf die Zersetzung solcher labilen Produkte sind wohl die Explosionen zurückzuführen, die manchmal bei der Einwirkung von Ozon auf organische Substanzen auch in Lösung unter Kühlung beobachtet worden sind; gerade so wie die labilen Mol-Oxyde die Explosion von organischen Verbindungen unter Sauerstoffdruck einleiten. So beschreibt z. B. Harries<sup>7)</sup>, daß Amylen bei Einwirkung von Ozon in konz. Hexan-Lösung plötzlich verbrennen kann, während das reine Amylen-ozonid zwar recht explosiv ist, aber immerhin auf 60° erhitzt werden kann, also ein sekundäres Reaktionsprodukt darstellen muß.

Die Umwandlungsprodukte der primären Mol-Ozonide sind folgende:

### 1. Umlagerungsprodukte.

Das Mol-Ozonid geht durch Umlagerung unter Sprengung der Kohlenstoffkette in einen Fünfring über, der als cyclisches Acetal zweier Carbonylverbindungen mit einer Peroxyd-Bindung aufzufassen ist (Formel II).



Diese Umlagerung tritt bei den Ozoniden aller aliphatischen Äthylen-Derivate ein; also gehören die destillierbaren Ozonide einfacher Äthylen-Derivate, wie des Propylens, Hexylens, Amylens hierher, weiter die monomeren Ozonide des Cyclopentens, Dicyclopentadiens, aber auch komplizierterer Verbindungen, wie z. B. das Ölsäure-ozonid und endlich auch die Ozonide des Kautschuks. Es dürften wohl fast alle relativ stabilen monomeren Monozonide in dieser Weise (vergl. Formel II) zu formulieren sein.

Die bisherige Bezeichnung für diese Produkte wird trotzdem beibehalten werden müssen, da dadurch ihre Bildung ausgedrückt wird; nur ist es vorteilhaft, überall wo durch die nachher erwähnten Reaktionen sicher nachgewiesen werden kann, daß umgelagerte Produkte vorliegen, diese als „Iso-ozonide“ zu bezeichnen.

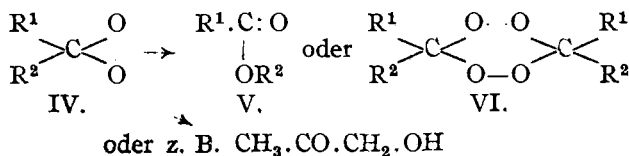
Diese Umlagerung ist zu vergleichen mit der von A. v. Baeyer und Villiger<sup>8)</sup> beobachteten der Peroxyde; auch dort sind die monomeren Peroxyde unbeständig und gehen durch Umlagerung in Ester bzw. Lactone oder Ketonalkohole<sup>9)</sup> über, oder durch Polymerisation in beständigere dimolekulare Produkte, die mit den Iso-oxozoniden zu vergleichen sind, und auch ähnliches Verhalten, z. B. gegen Säuren, zeigen:

<sup>6)</sup> vergl. Ernst Erdmann, J. pr. [2] 85, 78 [1912], C. 1912, I 714, der für das Ozonid des Trichlor-äthylens die gleiche Formel wie Formel I vorschlug.

<sup>7)</sup> vergl. C. Harries und K. Haeffner, B. 41, 3098 [1908].

<sup>8)</sup> vergl. A. v. Baeyer und Villiger, B. 32, 3625 [1899], 33, 858 [1900].

<sup>9)</sup> Pasteur, C. r. 144, 90; C. 1907, I 944.



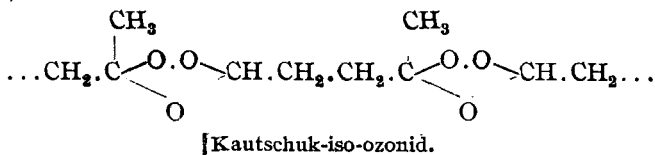
Die Umlagerung der Mol-Ozonide ist dadurch begünstigt, daß in den Iso-ozoniden ein Fünfring vorliegt.

Es wäre natürlich möglich, daß diese sekundäre Umlagerung auch derart erfolgt, daß Produkte entstehen, entsprechend der Harriesschen Formulierung III; derartige Verbindungen stellen Glykol-Derivate dar, und zwar eine besondere Form von Glykol-peroxyden. Bei der Labilität der einfachen Peroxyde ist es allerdings wenig wahrscheinlich, daß solche Produkte sich unzersetzt destillieren lassen.

Die relativ leichte Flüchtigkeit der Ozonide vieler einfacher aliphatischer Verbindungen steht mit der oben vorgeschlagenen Formulierung in gutem Einklang, ebenso stimmen auch die Molekularrefraktionen, die von Harries ja vielfach bestimmt sind, und die zeigen, daß die Ozonide 3 äther-artig gebundene Sauerstoffatome besitzen, für die neue Formulierung gerade so gut wie für die alte.

Beweisend für die neue Formulierung der Iso-ozonide (Formel II) ist das Verhalten der Produkte gegenüber Reduktionsmitteln; dabei werden Aldehyde und Ketone oder deren Reduktionsprodukte, die entsprechenden Alkohole, als Spaltprodukte erhalten, also dieselben Produkte wie bei der Spaltung mit Wasser. Die Reduktion ist zu vergleichen mit dem Übergang des Äthylperoxyds in Alkohol bei der Hydrierung, die von A. v. Baeyer und Villiger<sup>10)</sup> untersucht ist, vor allem weiter mit dem der Keton-peroxyde in Ketone.

So zeigt z. B. das Auftreten von Azelainsäure- und Nonylsäure-Derivaten bei der Reduktion des Ölsäure-ozonids, daß dort, wie oben gesagt, schon ein Iso-ozonid vorliegt<sup>11)</sup>; auch bei der Reduktion der Kautschuk-Ozonide wurden dieselben Produkte bei der Spaltung mit Wasser erhalten, ein Zeichen, daß auch hier die Umlagerung zu dem Iso-ozonid erfolgt ist<sup>12)</sup>:



Nach der Harriesschen Formulierung sollte aus einem Glykolperoxyd-Derivat III durch Reduktion ein Glykol-Derivat resultieren, und solche wurden bisher nie aufgefunden.

Auch die weiteren Reaktionen der Ozonide, speziell ihre Spaltung mit Wasser bzw. Säuren, sind nach der neuen Formulierung II ohne weiteres verständlich. Sie sind mit denen der Acetale zu vergleichen und entsprechen

<sup>10)</sup> vergl. A. v. Baeyer und Villiger, B. **33**, 3387 [1900].

<sup>11)</sup> Harries und W. Franck, A. **374**, 365 [1910].

<sup>12)</sup> vergl. C. Harries, „Untersuchungen über natürliche und künstliche Kautschukarten“, S. 64.

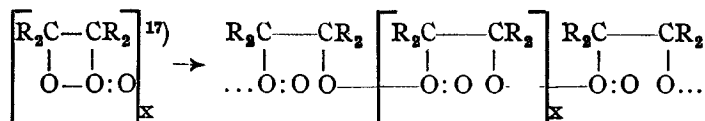
ferner vor allem dem Zerfall des dimolekularen Aceton-peroxyds, das eine ganz ähnliche Konstitution hat, in Aceton und Wasserstoffsperoxyd beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure<sup>13)</sup>.

Auch diese Spaltungsreaktionen sind für ein Glykol-Derivat III wenig wahrscheinlich, man sollte vielmehr die Bildung von Glykol-Derivaten erwarten. Bei einem Vierring der Formel I könnte allerdings, worauf nachher noch zurückzukommen ist, ein solcher Zerfall eintreten.

Endlich findet die Bildung des Acetols, die Harries bei der Spaltung des Citronellal-ozonids beobachtet hat<sup>14)</sup>, ein Analogon in dem Entstehen des Acetols<sup>15)</sup> bei der Darstellung des Aceton-speroxyds; es ist voraussichtlich als Umlagerungsprodukt des monomolekularen Peroxyds aufzufassen. Pastureau<sup>16)</sup> hat allerdings auch Keton-alkohole bei der Spaltung von dimolekularen Keton-speroxyden beobachtet.

## 2. Polymerisation.

Wie die Mol-Oxyde, so können sich auch die Mol-Ozonide polymerisieren; die Polymeren haben in beiden Fällen gleiche physikalische Eigenschaften, es sind also amorphe Produkte, die entweder unlöslich sind oder gelatinös aufquellen oder schließlich kolloide Lösungen geben. Wie schon in den früheren Arbeiten erwähnt, stehen diese Verbindungen im Zusammenhang mit den polymeren Malonsäure-anhydriden, Poly-ketenoxiden und ähnlichen hochpolymeren Stoffen. Die „Poly-ozonide“ können analog den polymeren Peroxyden wie folgt formuliert werden:



Es ist interessant und für diese Auffassung beweisend, daß bisher die Entstehung solcher hochpolymerer Produkte in allen den Fällen beobachtet wurde, in denen zu erwarten ist, daß die Umlagerung schwer eintritt; also bei Ringderivaten, die die Doppelbindung im Ring enthalten. So wurden solche Hochpolymeren beobachtet bei Cyclopenten, -hexen, -hepten und ferner, wie erwähnt, bei Dicyclopentadien und Dihydro-dicyclopentadien<sup>18)</sup>. Das erstere Produkt ist völlig unlöslich, das zweite bildet eine kolloide Lösung; Molekulargewichts-Bestimmungen in Benzol nach der Gefrierpunkts-Methode geben Werte von 3000—6000<sup>19)</sup>. Daß das sauerstoffärmere, kohlenstoff-reichere Ozonid des Dihydro-dicyclopentadiens im Gegensatz zu dem Ozonid des Dicyclopentadiens kolloid löslich ist, steht mit allgemeinen Erfahrungen im Zusammenhang, wonach mit zunehmendem

<sup>13)</sup> vergl. Pastureau, C. r. 140, 1591 [1905]; C. 1905, II 212.

<sup>14)</sup> vergl. Harries, A. 410, 15 [1915].

<sup>15)</sup> vergl. Pastureau, C. r. 144, 90; C. 1907, I 944.

<sup>16)</sup> vergl. Pastureau, C. r. 140, 1591 [1905]; Bl. [4] 5, 227; C. 1909, I 1316.

<sup>17)</sup> Bei Ungleichheit der Substituenten müssen dann Isomere zu erhalten sein.

<sup>18)</sup> Wahrscheinlich gehören hierher auch die Ozonide aromatischer Kohlenwasserstoffe.

<sup>19)</sup> Diese gefundenen Depressionen sind möglicherweise auf Verunreinigungen zurückzuführen.

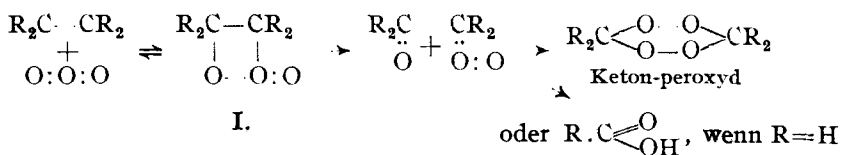
Sauerstoffgehalt die organischen Kolloide ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln verlieren.

Es ist weiter von Interesse, daß in Eisessig in beiden Fällen die Iso-ozonide entstehen, daß also durch dieses Lösungsmittel die Umlagerung hervorgerufen wird, während in Tetrachlorkohlenstoff, welches allgemein die Assoziation begünstigt, die Bildung der Hochpolymeren erfolgt. Natürlich ist zu prüfen, ob auch in anderen Fällen ähnliche Beobachtungen gemacht werden. Bei aliphatischen Verbindungen ist die Tendenz zur Umlagerung in der Regel wohl so groß, daß auch in Tetrachlorkohlenstoff nicht die polymeren, sondern die umgelagerten monomeren Iso-ozonide sich bilden. Diese „Poly-ozonide“ sind, wie erwähnt, viel schwerer spaltbar als die Iso-ozonide; bei dem des Dicyclopentadiens treten andere Spaltprodukte, Harze, auf, während aus den Iso-ozoniden quantitativ wasserlösliche Spaltprodukte entstehen. Ob diese Poly-ozonide durch Reduktion in die Ausgangskörper zurückverwandelt werden können, ist noch zu untersuchen, und dies ist natürlich für die Beurteilung der Formulierung von Bedeutung.

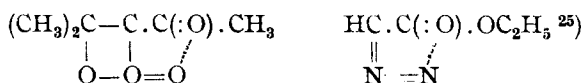
In einer ganzen Reihe von Fällen beschreibt Harries auch dimolekulare Ozonide; über deren Konstitution kann noch nichts ausgesagt werden, da nach der letzten Angabe von Harries die Molekulargewichts-Bestimmungen nicht einwandfrei sind<sup>20)</sup>.

### 3. Spaltprodukte der Ozonide.

Wie die Mol-Oxyde, so können auch die Ozonide unter Vierring-Spaltung<sup>21)</sup> zerfallen; bei der Einwirkung von Ozon auf ungesättigte Substanzen beobachtet man häufig das Auftreten von Spaltprodukten in Lösung neben Ozoniden, in anderen Fällen sind Ozonide nicht isolierbar, sondern nur deren Zerfallsprodukte<sup>22)</sup>. In allen Fällen kann man annehmen, daß die primären Produkte sofort gespalten werden:



Die Vierring-Spaltung kann auch in anderer Weise erfolgen, nämlich unter Abgabe von Ozon und unter Rückbildung des Äthylen-Derivates. Solche Beobachtungen liegen bei Mesityloxyd<sup>23)</sup> und bei der Fumarsäure<sup>24)</sup> vor; möglicherweise sind in beiden Fällen die Monozonide hier relativ beständig, weil der Sauerstoff durch eine Nebervalenz-Bindung mit der Carbonylgruppe in Verbindung steht, und es tritt hier weder Umlagerung noch Polymerisation ein.



<sup>20)</sup> vergl. A. 410, 6.      <sup>21)</sup> vergl. Staudinger, B. 44, 521 [1911].

<sup>22)</sup> vergl. C. Harries, A. 374, 306.

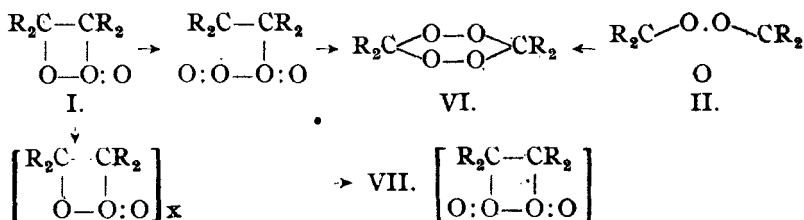
<sup>23)</sup> vergl. C. Harries, A. 374, 303 und 343.      <sup>24)</sup> vergl. C. Harries, ebenda.

<sup>25)</sup> Auch bei dem Diazo-essigester muß, nach dem Verhalten bei der Reduktion zu schließen, eine Nebervalenz-Bindung der Diazogruppe mit der Carbonylgruppe erfolgt sein, vergl. H. Staudinger, L. Hammet und J. Siegwart, Helv. A, 228 [1921].

## 4. Ox-ozonide.

Bei der intensiven Einwirkung von Ozon auf ungesättigte Substanzen werden statt der Ozonide Ox-ozonide erhalten, also Produkte bei denen mit einer Äthylen-Doppelbindung 4 Sauerstoffatome in Reaktion getreten sind. Diese Ox-ozonide entstehen nicht, wie Harries anfangs annahm, durch Anlagerung von Oxozon<sup>26)</sup> an die Äthylen-Derivate, sondern es sind sekundäre Oxydationsprodukte der Ozonide. Diese Ox-ozonide treten als monomere und höherpolymere Verbindungen auf, und obwohl das vorliegende Material zur Beurteilung ihrer Bildung und Konstitution noch nicht ausreichend ist, so soll mit Vorbehalt folgende Anschauung darüber mitgeteilt werden:

Die primären Mol-Ozonide nehmen 1 Sauerstoff auf unter Bildung der Ox-ozonide, und diese labilen Ox-ozonide lagern sich dann sekundär evtl. in die Iso-ox-ozonide, Acetale mit 2 Peroxyd-Bindungen (VI), um<sup>27)</sup>.



Man könnte natürlich annehmen, daß auch die Iso-ozonide II durch Einwirkung von Ozon in die Iso-ox-ozonide VI übergehen, aber dem widerspricht einmal, daß Äther durch Einwirkung von Ozon nicht das von A. v. Baeyer beschriebene Äthylperoxyd<sup>28)</sup> liefert, sondern in andere, sauerstoffreichere Verbindungen übergeht; weiter konnte aus dem monomeren Butylen-iso-ozonid durch Einwirkung von Ozon kein Ox-ozonid erhalten werden<sup>29)</sup>. Bei der Ozonisation des Dicyclopentadiens in Eisessig erhält man bei langer Einwirkung ein Iso-ox-ozonid, während bei kürzerer Reaktionsdauer das Iso-ozonid entsteht. Möglicherweise ist hier das monomere, nicht umgelagerte Ozonid kurze Zeit beständig, kann so Sauerstoff aufnehmen und in das Ox-ozonid übergehen, während das einmal gebildete Iso-ozonid nach der Isolierung keinen Sauerstoff mehr aufnimmt.

Man kann weiter annehmen, daß sich diese Ox-ozonide auch polymerisieren können, und endlich wäre denkbar, daß auch die polymeren Ozonide Sauerstoff aufnehmen und in die polymeren Ox-ozonide VII übergehen; hier haben wir ja eine andersartige Sauerstoff-Bindung, so daß die Anlagerung eines Sauerstoffatoms noch eintreten kann; dafür spricht, daß das polymere Butylen-ozonid nach Beobachtungen von Harries in ein Ox-ozonid übergeführt werden kann<sup>30)</sup>.

Diese neue Anschauung über die Konstitution der Ozonide muß natürlich noch in vieler Hinsicht geprüft werden, aber es seien schon jetzt die bisherigen

<sup>26)</sup> Über die Nichtexistenz des Oxozons vergl. E. H. Riesenfeld und G. M. Schwab, B. 55, 2088 [1922].

<sup>27)</sup> Diese müssen in einigen Fällen, z. B. beim Iso-ox-ozonid des Tetramethyl-äthylens mit den dimolekularen Keton-peroxyden identisch sein.

<sup>28)</sup> vergl. C. Harries, A. 348, 375 [1905]. <sup>29)</sup> vergl. A. 390, 283 [1912].

<sup>30)</sup> Harries, A. 390, 249 [1912].

Erfahrungen mitgeteilt, weil es mir wichtig erscheint, darauf aufmerksam zu machen, daß die bisherige Annahme über ihre Konstitution einer neuen Platz zu machen hat. Nach der vorstehend skizzierten Auffassung tritt die Einwirkung von Ozon zu der Einwirkung von Sauerstoff auf organische Verbindungen in nahe Beziehung, und dieser Punkt erscheint mir besonders wesentlich; natürlich lagert sich das reaktionsfähigere Ozon sehr viel rascher und intensiver an als das Sauerstoff-Molekül.

### Beschreibung der Versuche.

(Gemeinsam mit Hrn. Dr. H. A. Bruson<sup>31)</sup>).

Die Einwirkung von Ozon auf Dicyclopentadien und Dihydrodicyclopentadien<sup>32)</sup> wurde von neuem untersucht, um einen Einblick in die Konstitution dieser Produkte zu erhalten. Über die Ergebnisse dieser Arbeit wird an anderer Stelle berichtet; es sei hier nur darauf hingewiesen, daß die Ozonisation von Dicyclopentadien schon im Laboratorium von Harries<sup>33)</sup> untersucht wurde, der bei der Ozonisation des Dicyclopentadiens in Tetrachlorkohlenstoff ein unreines Ozonid erhalten hat, das mit Wasser schwer zu spalten war und, wie auch Staudinger und Rheiner<sup>32)</sup> fanden, zum Teil verharzte.

Nach unseren Erfahrungen wird durch Ozonisation in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung ein reines bei 120—125° schmelzendes Di-ozonid erhalten, das mit Wasser schwer zu spalten ist. In Eisessig erhält man dagegen ein Di-ozonid, das bei 96—98° schmilzt, z. B. in Aceton leicht löslich ist und in Wasser nach wenigen Minuten in Lösung geht, ohne zu verharzen.

Das Ox-ozonid, das bei längerer Einwirkung von Ozon auf Dicyclopentadien in Eisessig entsteht, unterscheidet sich von dem normalen Ozonid nur durch seine Schwerlöslichkeit; mit Wasser wird es ebenso leicht zersetzt.

#### Iso-dicyclopentadien-diozonid.

10 g Dicyclopentadien werden in 100 ccm Eisessig während 20 Stdn. mit ca. 5-proz. Ozon behandelt, so lange, bis die Lösung fast gesättigt ist. Beim Eingießen der klaren, schwach viscosen Lösung in 500 ccm absol. Äther fällt das Di-ozonid als weißes, körniges Pulver aus, das durch Auswaschen mit absol. Äther gereinigt wird; so erhält man es als weißes Pulver, das bei 95—98° unt. Zers. schmilzt, bei höherem Erhitzen explodiert. Es ist in Aceton und Pyridin sehr leicht löslich, etwas schwerer in Eisessig, schwer in Essigester und wenig in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Äther und Petroläther. Das Produkt ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich an der Luft durch Feuchtigkeitsaufnahme; darauf ist wohl zurückzuführen, daß die Analysen nicht völlig stimmen. Beim Kochen mit Wasser geht das Iso-ozonid in einigen Minuten in Lösung.

0.1124 g Sbst.: 0.2130 g CO<sub>2</sub>, 0.0592 g H<sub>2</sub>O. — 0.1702 g Sbst.: 0.3219 g CO<sub>2</sub>, 0.0893 g H<sub>2</sub>O. — Mol.-Gew. kryoskopisch in Eisessig (K = 39). 0.2304 g, 0.3418 g Sbst. in 22.10 g, 22.10 g Eisessig: Δ 0.189°, 0.249°.

C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> .	Ber. C 52.60,	H 5.30,	O 42.10,	Mol.-Gew. 228.
	Gef. „ 51.68, 51.58,	„ 5.91, 5.89,	„ 42.41, 42.53,	„ 215, 242.

<sup>31)</sup> vergl. Dissertation von H. A. Bruson, Zürich 1925.

<sup>32)</sup> vergl. H. Staudinger und A. Rheiner, *Helv. 7*, 23 [1924].

<sup>33)</sup> vergl. Bögemann, *Dissertat.*, Kiel 1909, S. 44.

## Iso-oxo-diozonid des Dicyclopentadiens.

Dieses Produkt bildet sich reichlich in Form einer weißen, gallertigen Ausscheidung, wenn man Ozon längere Zeit (48 Stdn.) durch die Lösung von 10 g Dicyclopentadien in 100 ccm Eisessig leitet. Das Reaktionsprodukt wurde auch hier durch absol. Äther ausgefällt und dann das Iso-diozonid von dem Ox-ozonid durch Behandeln mit Aceton entfernt. So erhält man ein weißes Pulver, das bei 105–108° unter Aufblähen schmilzt und bei höherer Temperatur explodiert. In Lösungsmitteln wie Ozon, Eisessig, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff ist es in der Kälte unlöslich.

0.1536 g Sbst.: 0.2796 g CO<sub>2</sub>, 0.0807 g H<sub>2</sub>O. — 0.1470 g Sbst.: 0.2684 g CO<sub>2</sub>, 0.0782 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 52.60, H 5.30, O 42.10.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 49.16, H 4.96, O 45.88.

Gef. „ 49.64, 49.79, „ 5.89, 5.98, „ 44.47, 44.23.

Das Produkt ist weniger hygroskopisch als das normale Ozonid, aber geht mit Wasser leicht in Lösung zum Unterschied von dem Poly-ozonid.

## Poly-Dicyclopentadien-diozonid.

Beim Einleiten von ca. 5-proz. Ozon in eine Lösung von 7 g Dicyclopentadien in 100 ccm reinem Tetrachlorkohlenstoff ist die Lösung gesättigt, und es hat sich eine weiße, gallertige Masse ausgeschieden. Nach Zusatz von Äther wurde das pulvrige Diozonid abfiltriert und nach dem Auswaschen ein weißes, amorphes Pulver erhalten, das bei 114° sintert und bei 120–125° unt. Zers. schmilzt. Es ist explosiver als das aus Eisessig erhaltene Diozonid. In der Kälte ist es in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, in kochendem Eisessig geht es unter Zersetzung in Lösung. Ob primäre Umlagerung eintritt, ist nicht untersucht, bei längerem Kochen mit Wasser wird es zersetzt, wobei ein großer Teil verharzt. Bei langem Stehen verändert sich das unlösliche Produkt und wird in Aceton löslich, ebenso in heißem Wasser ohne Harzbildung, wohl deshalb, weil dann eine Umlagerung erfolgt<sup>34)</sup>.

0.0637 g Sbst.: 0.1212 g CO<sub>2</sub>, 0.0317 g H<sub>2</sub>O. — 0.0623 g Sbst.: 0.1186 g CO<sub>2</sub>, 0.0293 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 52.60, H 5.30, O 42.10.

Gef. „ 51.89, 51.91, „ 5.58, 5.28, „ 42.53, 42.81.

## Poly-Dihydro-dicyclopentadien-ozonid.

3 g Dihydro-dicyclopentadien vom Schmp. 55° in 30 g reinem Tetrachlorkohlenstoff werden während 6 Stdn. mit Ozon behandelt, dabei bleibt die Lösung im Gegensatz zum gleichen Versuch bei Dicyclopentadien klar. Beim Ausfällen mit Äther erhält man das Ozonid als weißes Pulver, das mit Äther ausgewaschen und durch Lösen in Benzol und Umfällen mit Petroläther gereinigt wird. So erhält man das Produkt als weißes, explosives Pulver vom Schmp. 125–130°, das sich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff leicht löst, aber unter Bildung kolloider Lösungen, in Äther und Petroläther dagegen unlöslich ist. Das Produkt wird von Wasser sehr schwer gespalten, und es bilden sich auch hier harzige Körper, in kochendem Eisessig wird es unter Zersetzung gelöst.

<sup>34)</sup> Es ist auch möglich, daß primär eine Umlagerung der polymeren Ozonide in die Iso-ozonide erfolgt ist, wobei natürlich unter Spaltung der Kohlenstoffkette sich monomere Verbindungen bilden.



0.1128 g Sbst.: 0.2704 g CO<sub>2</sub>, 0.0756 g H<sub>2</sub>O. — 0.1042 g, 0.2426 g Sbst. in 17.00 g, 17.00 g Benzol: Δ 0.005<sup>9</sup>, 0.019<sup>9</sup>

(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>. Ber. C 65.89, H 7.74. Gef. C 65.38, H 7.52, Mol.-Gew. 6250, 3840.

#### Ozonisation von Dihydro-dicyclopentadien in Eisessig.

3 g Dihydro-dicyclo-pentadien in 40 ccm Eisessig werden während 7 Stdn. mit Ozon behandelt, so lange bis die Lösung gegen Brom gesättigt ist; auch durch Zusatz von Äther und Petroläther kann hier kein Ozonid abgeschieden werden. Beim Zusatz von Wasser wird eine schmierige Masse abgeschieden, die aber leicht in Lösung geht. Das reine Ozonid konnte bisher noch nicht isoliert werden; bei der Spaltung durch Kochen mit Wasser bilden sich Aldehyde und Säuren.

#### 205. Adolf Sonn und Walter Meyer: Über die Umwandlung von Trimethyläther-gallussäure in Trimethyläther-gallusaldehyd.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 18. April 1925.)

Vor einigen Jahren wurde gezeigt<sup>1)</sup>, daß man die Benzoesäure quantitativ in Benzaldehyd überführen kann: Man ersetzt im Benzanilidimidchlorid das Chlor mit Hilfe von ätherischer Zinnchlorwasserstoffsäure durch Wasserstoff und zerlegt das sich abscheidende Zinndoppelsalz der entstandenen Schiffschen Base mit Wasserdampf. Die Reaktion verlief bei der Trimethyläther-gallussäure nicht so glatt; die Zerlegung des Zinndoppelsalzes machte Schwierigkeiten, oder es wurde zuweilen das Anilid zurückerhalten. Wir haben nun an diesem Beispiel die Reaktion näher untersucht. Es wurden zunächst anstelle des Imidchlorids des Anilids die Imidchloride des *p*-Toluidids und des *p*-Anisidids der Trimethyläther-gallussäure mit ätherischer Zinnchlorwasserstoffsäure behandelt in der Erwartung, daß die in *p*-Stellung stehende Methyl- bzw. Methoxylgruppe die Reaktionsfähigkeit des Chloratoms erhöhen würde. Beim Erwärmen der ausgefallenen Zinndoppelsalze mit verdünnter Salzsäure trat auch vollständige Lösung ein, beim Abkühlen aber krystallisierten statt des erwarteten Aldehyds tiefgelb gefärbte Verbindungen, die in ihrem ganzen Verhalten an die von Dimroth und Zoeppritz<sup>2)</sup> dargestellten Aldehyd-aniline von Phenol aldehyden erinnerten, nur daß sie gegen Säuren wie gegen Alkalien noch viel beständiger waren. Sie lieferten beim Erwärmen mit Alkalien farblose, gut krystallisierende Basen von der Zusammensetzung der Phenolaldehyd-aniline, z. B. (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.CH(OH).NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>, die mit Salzsäure in die intensiv gelben Chlorhydrate übergingen. Daß sie in der Tat diese Aldehyd-aniline darstellten, ließ sich durch die Synthese bestätigen. Die gelben, schwer spaltbaren Verbindungen, die sich beim Erwärmen der aus der ätherischen Lösung ausgefallenen Zinndoppelsalze mit verdünnter Salzsäure bilden, sind demnach zweifellos Doppelsalze der Aldehyd-aniline mit Zinnchlorwasserstoffsäure, die gegen Wasser und Säuren außerordentlich beständig sind. Dagegen konnte durch

<sup>1)</sup> A. Sonn und E. Müller, B. 52, 1927 [1919].

<sup>2)</sup> B. 35, 984 [1902].