

# Die Konstitution der Ozonide und ihre Spaltung.

Von Alfred Rieche.

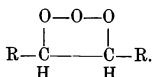
Vortrag, gehalten in der Chemischen Gesellschaft Erlangen am 23. Mai 1930.

Die umfassendsten Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen verdanken wir C. D. Harries, der in etwa 15jähriger Arbeit eine große Zahl von Verbindungen ozonisierte, Ozonide spaltete und ihre Konstitutionen aufklärte. Dabei wurden viele Körper erhalten, die bis dahin nicht oder nur schwer darstellbar waren. Im Laufe unserer Untersuchung<sup>1)</sup> wurden verschiedene Arbeiten von Harries nachgearbeitet, wobei uns immer wieder zum Bewußtsein kam, welch präparatives Geschick und feine Beobachtung Harries und seine Mitarbeiter bei der schwierigen Trennung von Spaltprodukten und bei deren Identifizierung entwickelt haben. Leider ist die Ausführlichkeit seiner Berichterstattung manchmal nicht groß genug, sodaß es oft lange dauert, bis es gelingt, seine Ergebnisse zu reproduzieren. So haben wir z. B. ziemlich lange gebraucht, bis es uns mit Sicherheit gelang, die Spaltung des Ölsäureozonids so zu leiten, daß wir das von Harries beschriebene sogenannte Nonylaldehydperoxyd erhielten. Gerade hierauf wurde so viel Mühe verwandt, weil wir eine ganz bestimmte, von Harries abweichende, Vermutung über seine Konstitution hatten, die von großer Wichtigkeit für unsere neuen Anschauungen über die Spaltung der Ozonide ist.

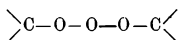
---

1) Die vorliegende Arbeit wurde gemeinsam mit Herrn cand. chem. H. Sauthoff durchgeführt.

Die Ansicht von Harries über die Anlagerung des Ozons an die doppelte Bindung ist ja allgemein bekannt:



Als wesentlich ist die Annahme anzusehen, daß durch die Anlagerung des Ozons nur die Aufhebung der Doppelbindung wie bei jeder Addition eintritt, daß aber die Kohlenstoffkette als solche zunächst nicht verändert wird. Nun war Harries freilich die Tatsache bekannt, daß es nie gelingt, ein Ozonid zu einem Glykol zu reduzieren, wie das nach seiner Formulierung eigentlich gehen müßte. Auch zieht er eine Formel, die dies zum Ausdruck bringen soll, wohl in Erwägung<sup>1)</sup>:



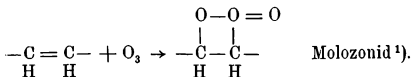
Er verwirft sie aber schließlich zugunsten der Formel mit der noch erhaltenen C—C-Bindung auf Grund einiger weniger Beobachtungen. Wenn man Mesityloxydozonid erhitzt, findet sich unter den Zersetzungsprodukten wieder teilweise Mesityloxyd. Ferner soll die Fumarsäure wohl Ozon anlagern, soll es aber wieder unter Rückverwandlung in Fumarsäure abgeben. Selbst die Richtigkeit dieser Beobachtungen vorausgesetzt, ist das noch lange kein Beweis für die Harries'sche Formulierung mit den drei Äthersauerstoffatomen. Auf Grund der neuen Auffassungen über die Konstitution der Ozonide klären sich diese anscheinenden Widersprüche ohne weiteres auf.

Aufbauend auf seine Untersuchungen über die Autoxydation verschiedener organischer Verbindungen und geeigneter Interpretation der Harries'schen Befunde kam Staudinger<sup>2)</sup> zu einer anderen und zweckmäßigeren Formulierung der Ozonide, die ihren Eigenschaften besser gerecht wird. Staudingers Vorstellung von Bildung und Konstitution der Ozonide ist folgende:

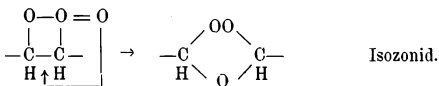
1) Ann. 374, 288 (1910).

2) B. 58, 1088 (1925).

I. Anlagerung von Ozon an die Doppelbindung:

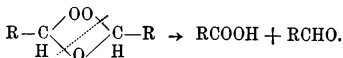


II. Umlagerung unter Sprengung der C—C-Bindung:



Das sogenannte Molozonid ist also ein Anlagerungsprodukt des Ozons an die Doppelbindung. Es ist nun durchaus denkbar, daß bei geeignetem Bau des Moleküls die Umlagerung II zum Isozonid nicht eintritt, vielmehr das Ozon wieder abgespalten wird unter Rückbildung der Doppelbindung. Derartige Fälle sind ja bekannt, daß sogar an eine Doppelbindung addiertes Brom unter Rückbildung der Doppelbindung wieder abgespalten wird. So erklären sich dann auch Harries' Beobachtungen beim Mesityloxyd und der Fumarsäure, wo also anscheinend eine Rückverwandlung des Molozonids in den Ausgangskörper stattfindet.

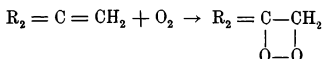
Als Beweis für seine Formel führt Staudinger die Reduktion und Spaltung der Ozonide an. Bei der Reduktion entstehen keine Glykolderivate, sondern Aldehyde bzw. Ketone. Bei der Spaltung unter Mitwirkung von Wasser entstehen dagegen Säuren und Aldehyde.



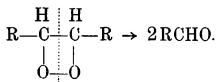
Ein weiteres Argument für die acetalartige Formulierung ist die Tatsache der Leichtflüchtigkeit und Destillierbarkeit der Ozonide einfacher olefinischer Verbindungen, eine Eigenschaft, die Verbindungen mit drei peroxydisch aneinander gebundenen Sauerstoffatomen wohl nicht haben dürften. Diese Tatsachen scheinen mir die Richtigkeit der Acetalformel nun noch keineswegs ganz sicher zu beweisen. Ganz ähnliche Spaltungen wie

1) Vgl. auch E. Erdmann, J. pr. (2) 85, 78 (1912).

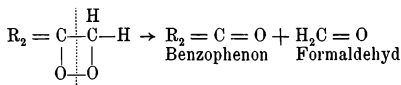
die Ozonide erleiden nämlich die Moloxyde<sup>1)</sup>, eine Klasse von Peroxyden, bei denen die C-C-Bindung noch erhalten ist. Verschiedene Derivate des Äthylens, z. B. Tri- und Tetrachloräthylen, ganz besonders aber das asymmetrische Diphenyläthylen addieren ein Molekül Sauerstoff unter Bildung solcher Moloxyde:



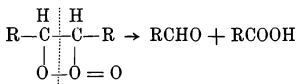
Diese Moloxyde sollte man, wenn ihre Formulierung richtig ist, im Falle des Äthylens eigentlich besser als Äthylenperoxyde bezeichnen. Sie zerfallen von selbst und besonders unter dem Einfluß von Wasser in zwei Moleküle Aldehyd:



Das Diphenyläthylenmoloxyd bildet dann analog:



Die Analogie zum Zerfall der Ozonide ist also ersichtlich, trotzdem hier die C-C-Bindung noch erhalten sein soll<sup>2)</sup>. Man kann sich danach gut vorstellen, daß ein Ozonid von der für Molozonid gültigen Struktur



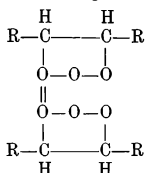
ganz analog dem Moloxyd in Aldehyd und Säure zerfällt. Es ist also zunächst noch nicht sicher entschieden, ob für die beständigen Ozonide die Acetalformel oder die für Molozonide gegebene Formulierung die richtige ist.

Es gibt nun noch Ozonide, die sich analytisch sowie bei der Spaltung von den normalen nicht unterscheiden. Nur sind

1) Engler u. Weißberg: Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation. Vieweg 1904. — Staudinger, B. 58, 1075 (1925).

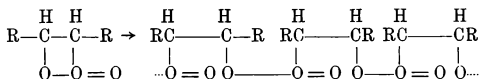
2) Vergl. auch Staudinger, a. a. O. S. 1092.

ihre physikalischen Eigenschaften ganz andere, auch sind sie viel beständiger und nicht so explosiv. Molekulargewichtsbestimmungen ergaben die doppelte Molekülgröße. Harries formuliert dies in folgender wenig wahrscheinlicher Weise:



Hier war also die Konstitution noch völlig unklar.

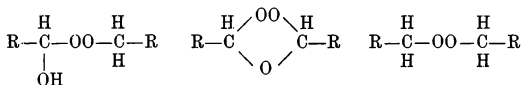
Staudinger formulierte die polymeren Ozonide ähnlich wie die polymeren Moloxyde. Er nimmt also an, daß sie sich von den Molozoniden ableiten:



Aus später zu erörternden Gründen halten wir diese Formulierung für nicht wahrscheinlich.

Zunächst stellten wir uns also die Aufgabe, die Richtigkeit der Acetalformel sicher zu erweisen und die Konstitution der dimolekularen Ozonide aufzuklären.

Wie bereits früher mitgeteilt, wurden mit F. Hitz vor einiger Zeit einfache Alkylperoxyde<sup>1)</sup> und Monoxydialkylperoxyde<sup>2)</sup> dargestellt und untersucht, insbesondere auch optisch<sup>3)</sup>. Die Monoxydialkylperoxyde stellen wie die sogenannten Isozonide peroxydische Halbacetale dar und sollten ihnen deshalb in ihren Eigenschaften recht nahe stehen:



Monoxydialkylperoxyd

„Isozonid“

Dialkylperoxyd

1) A. Rieche, B. 61, 951 (1928); B. 62, 218; B. 62, 2458.

2) Zeitschr. angew. Chemie 1929, S. 136; ausführliche Mitteilung demnächst in den Ber. d. chem. Ges.

3) Lederle und Rieche, B. 62, 2573 (1929).

Ein Vergleich der Ozonide mit Körpern sicher bekannter Konstitution war also möglich. In der Tabelle sind die wichtigsten Eigenschaften der Monoxydialkylperoxyde mit denen der entsprechenden Ozonide zusammengestellt:

Name	Formel	Dichte	$n_{NaD}$	Siedepunkt
Äthylenozonid	$\begin{array}{ccc} & \text{OO} & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ \text{H}_2\text{C} & & \text{CH}_2 \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & \text{O} & \end{array}$	1,265 17,5 <sup>0</sup>	1,4099	18 <sup>0</sup> 16 mm
Monoxydimethylperoxyd	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{HC} - \text{OO} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	1,107 15 <sup>0</sup>	1,3956	40 <sup>0</sup> 13 mm
Butylenozonid	$\begin{array}{ccc} & \text{OO} & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ \text{CH}_3 - \text{C} & & \text{C} - \text{CH}_3 \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & \text{O} & \end{array}$	1,022 22 <sup>0</sup>	1,3855	15 <sup>0</sup> 20 mm
Monoxyäthylmethylperoxyd	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OO} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	1,029 15 <sup>0</sup>	1,3926	30 <sup>0</sup> 20 mm
Monooxymethyläthylperoxyd	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{OO} - \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	1,045 16 <sup>0</sup>	1,4044	48 <sup>0</sup> 13 mm

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Ozonide gut in das Gesamtschema der Peroxyde hineinpassen. Ihre Eigenschaften sind tatsächlich denen der Dialkylperoxyde und Monoxydialkylperoxyde recht ähnlich. Besonders auffällig ist diese Ähnlichkeit der physikalischen Konstanten beim Monoxyäthylmethylperoxyd und beim Butylenozonid. Äußerlich und besonders hinsichtlich ihrer Explosivität ähneln die Ozonide sehr den entsprechenden Dialkylperoxyden  $\text{R}-\text{OO}-\text{R}$ . So explodieren Dimethylperoxyd wie Äthylenozonid flüssig und gasförmig beim Erwärmen, durch Reibung oder Stoß sowie durch manche Reagenzien äußerst heftig. Das Butylenozonid wiederum ähnelt dem Diäthylperoxyd. Ozonide wie Dialkylperoxyde zeigen nur schwache Oxydationswirkungen. Aus all dem geht hervor, daß es sich bei Ozoniden, Dialkylperoxyden und Oxydialkylperoxyden um recht nahe verwandte Körper handelt.

### Refraktometrische Messungen.

Zur Klärung der Frage nach der Natur der Sauerstoffbindung in den Ozoniden hat bereits Harries sorgfältige refraktometrische Untersuchungen an verschiedenen Ozoniden angestellt. Besonders geeignet sind hier die Ozonide der niedrigen Olefine. Diese sind die einzigen, die sich durch Destillation reinigen lassen. Aus seinen refraktometrischen Daten schließt Harries auf eine ätherartige Verknüpfung der Sauerstoffatome. Dieser Schluß ist aber nicht richtig.

Die Bestimmung der Molekularrefraktion erschien uns für die Frage der Formulierung besonders wichtig zu sein. Wie unsere eingehenden Messungen an sämtlichen Alkyl- und Oxyalkylperoxyden ergeben haben, läßt sich für den Peroxydsauerstoff eine ganz bestimmte Atomrefraktion aufstellen. Sie ist zwar je nach den Substituenten an der O-O-Gruppe etwas verschieden, besonders wenn es sich um verschiedene Gruppen der Peroxyde handelt, doch liegen alle Werte der Atomrefraktion für Peroxydsauerstoff zwischen den äußersten Grenzen:

$$1,87—2,02.$$

Folgendes sind die Werte für verschiedenartig gebundenen Sauerstoff:

Carbonylsauerstoff	2,211
Peroxydsauerstoff	2,02 (in Dialkylperoxyden)
Äthersauerstoff	1,642
Hydroxylsauerstoff	1,525

Die Unterschiede sind also derartig groß, daß sich refraktometrisch entscheiden lassen muß, ob der Sauerstoff ätherartig gebunden ist, ob zwei peroxydisch gebundene oder, wie man Harries' Formel auch auslegen kann, gar drei peroxydisch gebundene Sauerstoffatome vorhanden sind.

Es liegen sorgfältige Messungen am Äthylen-<sup>1)</sup> und Butylenozonid<sup>1)</sup> von Harries und seinen Mitarbeitern vor. Nach deren Angaben haben wir diese Verbindungen nochmal hergestellt und fast dieselben Werte erhalten. Insbesondere konnten Harries' Angaben über das Äthylenozonid voll bestätigt werden. Nur wurde noch im Destillationsrückstand vom monomeren

1) B. 42, 3305 (1909); Ann. 383, 238 (1912).

Äthylenozonid ein öliger Körper erhalten, der von Harries anscheinend nicht beobachtet wurde, und den wir für das dimolekulare Äthylenozonid halten. Es ist viel weniger explosiv und entwickelt im Gegensatz zum monomeren mit Alkali Wasserstoff. Dieser Befund ist besonders im Hinblick auf die Arbeit von Briner<sup>1)</sup> von Wichtigkeit. Beim Ozonisieren von Äthylen im Gaszustand erhielt Briner ein als monomeres angesprochenes Ozonid, das ganz andere Eigenschaften als das von Harries hatte. Wahrscheinlich hat er das dimolekulare Äthylenozonid in Händen gehabt, da sich seine Eigenschaften mit denen des unsrigen decken.

Es sei nochmal darauf hingewiesen, daß bei der Gewinnung der Ozonide auf peinlichsten Ausschluß von Feuchtigkeit zu achten ist, da sonst während der Ozonisation bereits Spaltung eintritt und das Ozon auf die Spaltprodukte weiter einwirkt. Bemerkenswert ist, daß bei der Ozonisierung von Äthylen bei der großen Stromgeschwindigkeit von etwa 300 ccm pro Minute und einer Flüssigkeitssäule von nur 10 cm bei einem Ozonstrom von etwa 10 % das Ozon vollständig absorbiert wird. Man sieht daraus, wie ungeheuer groß die Anlagerungstendenz des Ozons ist. Allerdings spielt hier wohl auch seine Löslichkeit in Chlormethyl eine Rolle, sodaß in Wirklichkeit eine Lösung von Ozon auf das Olefin einwirkt.

In der folgenden Tabelle sind nun die Exaltationen (NaD) für Äthylen- und Butylenozonid und die einfachen Oxydalkylperoxyde zusammengestellt. Bei der Berechnung von MR wurden die Inkremente für 2 Äthersauerstoffe und 1 Hydroxylsauerstoff bzw. 3 Äthersauerstoffatome benutzt,

Äthylenozonid	Exalt. NaD	0,34
Butylenozonid	" "	0,47
Monooxydimethylperoxyd	" "	0,66
Monooxymethyläthylperoxyd	" "	0,68
Monooxyäthylmethylperoxyd	" "	0,45

Die als Exaltation bezeichneten Zahlen, zur Atomrefraktion zweier Äthersauerstoffatome addiert, ergeben das Inkrement für die Peroxydgruppe. Aus der Übereinstimmung der Werte geht hervor, daß in den Ozoniden wie in den Oxyalkylperoxyden

1) Helv. chim. act. 1929, S. 154.



nur eine Peroxydgruppe vorhanden ist. Das dritte Sauerstoffatom ist äther- oder hydroxylartig gebunden. Daß die Werte etwas tiefer als die der Alkylperoxyde liegen, findet wohl seine Erklärung darin, daß bei den Ozoniden Ringe vorliegen, während es sich bei den Peroxyden um offene Ketten handelt. Analoge Fälle sind bekannt. Außerdem scheint das Äthlenozonid immer noch etwas Verunreinigungen zu enthalten. Das geht auch aus der Ultraviolettabsorption hervor, die von ganz besonderem Interesse ist.

### Die Ultraviolettabsorption der Ozonide und Alkylperoxyde.

In Figur I sind die Absorptionskurven von

1. Dimethylperoxyd
2. Monooxydimethylperoxyd
3. Monom. Äthlenozonid und
4. Monom. Butylenozonid

nebeneinandergestellt.

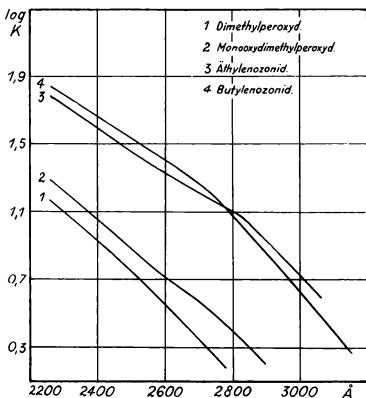
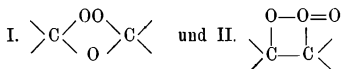


Fig. 1.

Man sieht, daß die Form und Neigung der Kurve bei allen Verbindungen die gleiche ist. Die Absorption rückt vom Dimethylperoxyd über seine Oxyverbindung nach längeren Wellen

hin. Die Kurven zeigen aber auch, daß es sich um Körper gleichartiger Konstitution handeln muß. Wir haben hier die charakteristische Absorption des Peroxydchromophors, wie er auch im Hydroperoxyd und den Monoalkylhydroperoxyden vorliegt, und wie er mit E. Lederle optisch untersucht worden ist<sup>1)</sup>. In allen bisher untersuchten Peroxyden ist zweifellos der gleiche Chromophor vorhanden. Die Verschiebungen sind als Deformations- und Substitutionseffekte anzusehen, verursacht durch verschiedene Alkyle oder durch Ringbildung und liegen auch in der Größenordnung der an der CO-Gruppe beobachteten Effekte. Die Banden der Ozonide sind infolge der Bildung des 5-Ringes zum Rot verschoben. G. Scheibe und seine Mitarbeiter<sup>2)</sup> beobachteten zwischen der Absorption des Dimethylbutadiens und des Cyklopentadiens einen ganz ähnlichen Unterschied. Die Bande des Cyklopentadiens war auch hier stark nach Rot verschoben, infolge Ringschlusses. Damit ist aber noch nicht zwischen den beiden Formeln



entschieden. Es ist denkbar, daß auch II eine ähnliche Absorptionsbande wie die Peroxyde liefert. Man kennt ja die Absorption einer solchen Gruppierung II noch nicht. Allerdings müßten die Werte für die Molrefraktion von II doch von denen der Peroxyde stark verschieden sein. Ich möchte erwähnen, daß die Formulierung II lediglich eine Konzession an die übliche Schreibweise darstellt. Man ist nun mal gewohnt, nur 2- oder 4-wertigen Sauerstoff zu schreiben. Wirklich vierwertiger Sauerstoff kommt wohl nur als Ion vor und dürfte bei Peroxyden, Moloxyden und Ozoniden nicht zu finden sein. Formel II soll also lediglich sagen, daß ein cyclisches Peroxyd (4-Ring) vorliegt, das in irgendeiner Weise etwa wie die, allerdings noch sehr dunklen, Oxozonide noch ein Atom Sauerstoff aufgenommen hat<sup>3)</sup>.

1) B. 62, 2573 (1929).

2) B. 59, 1321 (1926).

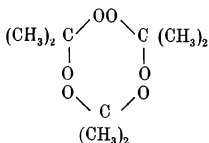
3) Eine optische und chemische Untersuchung über Oxozonide ist im Gange.

Diese Frage, ob I oder II vorliegt, kann aber auf Grund einer Bestimmung des aktiven Sauerstoffs entschieden werden. Als bestes Mittel eignet sich hierfür Titantrichlorid. Wir haben solche Bestimmungen ausgeführt und niemals mehr als ein aktives Sauerstoffatom gefunden, entsprechend einer Peroxydbrücke, meist nur 50% davon, genau wie bei Oxydialkylperoxyden. Ein Körper von der Formulierung II sollte aber das eine labil gebundene Sauerstoffatom sofort spielend an das Reduktionsmittel abgeben, langsamer müßte dann die Peroxydbrücke reagieren. Also ist höchstens ein aktives Sauerstoffatom in den Ozoniden vorhanden. Somit dürfte also die acetalartige Formel I auf Grund der refraktometrischen Untersuchung, der Ultraviolettaborption, wie der allgemeinen chemischen Eigenschaften, welche die Ähnlichkeit mit den Alkylperoxyden erweisen, sichergestellt sein.

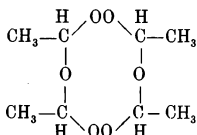
Bei der Darstellung des normalen Butylenozonids hinterbleibt das dimolekulare Butylenozonid als sehr dickflüssiges Öl. Es stellt meistens die Hauptmenge des Ozonisierungsproduktes dar. Seine Menge ist um so größer, je länger die Ozonisierung dauerte. Es ist fast geruchlos und wesentlich weniger explosiv als das monomolekulare. Wir bestimmten Dichte und Brechung und erhielten bei der Berechnung der Molekularrefraktion hier die Werte für zwei Peroxydgruppen im Molekül.

Die Absorptionskurve ist auch eine typische Peroxydkurve und ist mit der des Diäthylperoxyds fast identisch. Figur 2 zeigt die Absorption des Diäthylperoxyds (1), trimolekularen Acetonperoxyds (2), dimeren Butylenozonids (3) und monomolekularen Butylenozonids (4). Auffällig ist besonders, daß die Bande des dimeren im Vergleich zu der des monomeren Butylenozonids sehr nach Ultraviolett verschoben ist. Der gleiche Effekt tritt, wie schon erwähnt, auch sonst beim Übergang vom Ring zur offenen Kette ein. Schließlich ist die Ähnlichkeit zur Kurve des trimolekularen Acetonperoxyds auffällig. Dem trimolekularen Acetonperoxyd kommt folgende Formel zu<sup>1)</sup>:

1) Durch chemische und optische Untersuchung konnten wir die von Wolffenstein für trimolekulares Acetonperoxyd gegebene Formel bestätigen. Auch das sogenannte dimolekulare Acetonperoxyd, sowie das bisher von Wolffenstein und auch Pastureau (C. 1921, I, 401) falsch formulierte Mesityloxydperoxyd wurden untersucht. Die Ergebnisse erscheinen demnächst in den Berichten der D. Chem. Gesellsch.



Auf Grund der Ultraviolettabsorption, Molekularrefraktion und der sonstigen Eigenschaften möchten wir darum dem dimeren Butylenozonid folgende Formel zuschreiben:



Diese dürfte auch für andere dimere Ozonide, z. B. das schon erwähnte dimere Äthylenozonid, gültig sein. Es

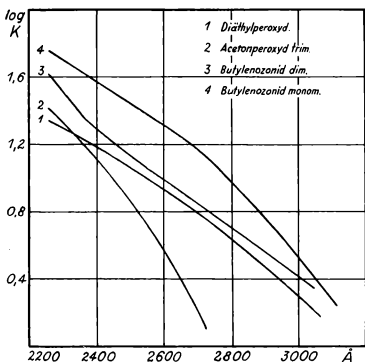
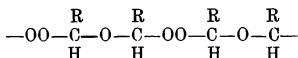


Fig. 2.

handelt sich hier im Gegensatz zum Monomeren um einen großen, ziemlich spannungslosen Ring, dem Acetonperoxyd ver-

gleichbar. Es ist klar, daß dieser Körper in allen seinen Reaktionen, wie Spaltung und Reduktion, sich ganz wie monomeres Butylenozonid verhalten muß.

Schließlich möchte ich noch eine Formulierung für die hochpolymeren Ozonide vorschlagen, die aber nur eine Arbeitshypothese darstellen soll. Für wahrscheinlich halte ich folgende Konstitution:

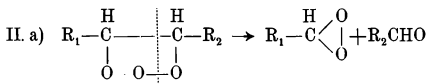
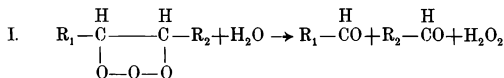


Also eine lange Kette, bei der Äthersauerstoff mit Peroxydgruppen alterniert. Einmal müßten sich die Endvalenzen natürlich absättigen, und es würden so riesige Ringe entstehen. Damit wären offenbar die polymeren Ozonide den dimeren sehr ähnlich. Auch hier kann eine Bestimmung des reduzierbaren Sauerstoffs und Aufnahme der Ultraviolettabsorption Klarheit schaffen.

### Die Spaltung der Ozonide.

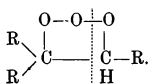
Die Ozonide zerfallen bekanntlich teilweise sehr leicht, besonders unter dem Einfluß von Wasser. Auch die Spaltung in Eisessig dürfte unter Mitwirkung des Wassers zustande kommen, das sich immer in genügender Menge im Eisessig findet. Diese Spaltung ist in der organischen Chemie in weitgehendem Maße zu Konstitutionsermittlungen angewendet worden.

Die Produkte der Spaltung sind Säuren und Aldehyde bezw. Ketone, manchmal auch Peroxyde. Die Harries'sche Auffassung dieser Spaltung ist allgemein bekannt. Er unterscheidet mehrere Reaktionsmöglichkeiten, die hier schematisch dargestellt sind:





Einen besonderen Fall bildet die Spaltung von Ozoniden, bei denen die Dialkyläthylengruppe vorkommt:



Hier kommt es stets zur Bildung eines Ketonperoxyds, also z. B. des Acetonperoxyds. Dabei bildet sich immer nur das sogenannte dimolekulare Acetonperoxyd vom Schmp. 132°.

Dies sind also, kurz wiedergegeben, die bisher üblichen Anschauungen über die Spaltung der Ozonide. Aus verschiedenen Gründen mußte ich jedoch den geschilderten Verlauf der Spaltung für unwahrscheinlich halten:

1. Die unzweifelhafte Rolle des Wassers wird bei der Spaltung nicht entsprechend berücksichtigt. Es sprach alles dafür, daß es sich um hydrolytische Prozesse handelte.

2. Es wird die Annahme gemacht, daß die Peroxydbrücke auseinanderreißt; dies widerspricht aber den Erfahrungen bei den Alkylperoxyden.

3. In die von Harries für die Aldehydperoxyde angenommene Konstitution waren Zweifel zu setzen. Diese Peroxyde besitzen große Beständigkeit, eine Eigenschaft, die bei einer

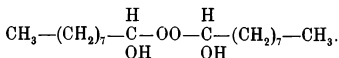
Struktur  $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \text{ } \text{O} \\ \diagdown \quad | \\ \text{O} \end{array}$  nicht zu erwarten ist.

Hier wurden nun die Hebel angesetzt, und es wurde festgestellt, daß den vermeintlichen Aldehydperoxyden eine ganz andere Struktur beizumessen ist:

Die Peroxyde besitzen das doppelte Molekulargewicht. Bei der Bestimmung des aktiven Sauerstoffs finden wir nur die Hälfte des für Harries' Formel errechneten. Die Analysen ergaben, daß ein Wasserstoffatom mehr für 1 Molekül Nonylaldehyd bzw. Azelaïnhalbaldehyd vorhanden ist, als Harries annimmt. Außerdem wird das Peroxyd nicht, wie Frank angibt<sup>1)</sup>, durch Alkalien in Säure umgelagert, sondern es findet

1) Ann. 374, S. 356 (1910).

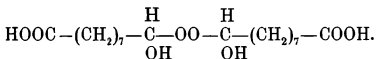
eine Spaltung eines Moleküles in 1 Molekül  $\text{H}_2\text{O}_2$  und zwei Moleküle Aldehyd statt. Auf Grund dieser Tatsachen erteilen wir dem Nonylaldehydperoxyd die folgende Formel:



Es ist also ein peroxydisches Halbacetal des Nonylaldehyds und als Dioxydinonylperoxyd zu bezeichnen.

Auch Harries' Analyse stimmt besser auf diesen Körper. Schließlich haben wir dieses Peroxyd dann noch synthetisch aus  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Nonylaldehyd dargestellt. Beim Arbeiten in Eisessig addieren sich sofort 2 Moleküle Aldehyd an ein  $\text{H}_2\text{O}_2$ , und das Peroxyd fällt kristallin und rein aus. Schmp.  $74^\circ$ . Dies Produkt ist vollkommen identisch mit dem Peroxyd des Nonylaldehyds, das bei der Ölsäureozonidspaltung entsteht.

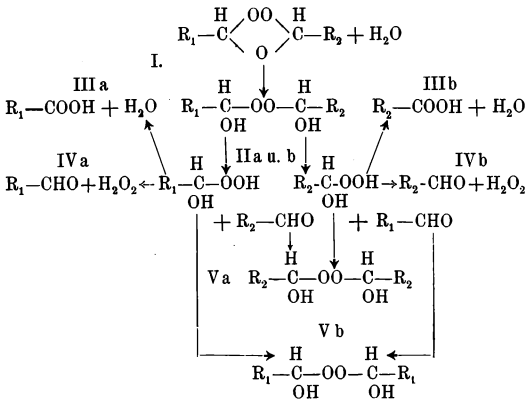
Sinngemäß gilt die gleiche Auffassung nun auch für das Azelaïnhalbaldehydperoxyd, dem wir folgende Formel zuerkennen möchten:



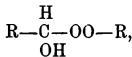
Diese Verbindung zu synthetisieren, gelang uns bisher auf keine Weise. Es wurde auf den denkbar verschiedensten Wegen versucht, an Hydroperoxyd Azelaïnhalbaldehyd anzulagern, alle Versuche schlugen jedoch fehl. Dieser Befund ist deswegen wichtig, weil damit bewiesen ist, daß Azelaïnhalbaldehydperoxyd nur als Zwischenprodukt bei der Spaltung des Ölsäureozonids, nicht jedoch sekundär aus vielleicht bei der Spaltung entstandenem Azelaïnhalbaldehyd +  $\text{H}_2\text{O}_2$  gebildet sein kann.

Um zu einer befriedigenden Vorstellung von den hier mitspielenden Spaltungen und Umsetzungen zu gelangen, wurden nun die verschiedensten Modellversuche vorgenommen, und schließlich auf Grund dieser Versuche ein neues Schema für die Spaltung der Ozonide aufgestellt, das meiner Ansicht nach allen Tatsachen gerecht wird. Ich will dieses Schema zunächst angeben und erläutern und dann erst auf die Versuche zu sprechen kommen, die es stützen sollen:

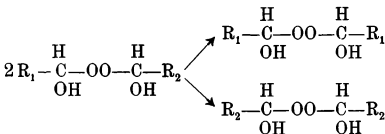




Es ist bestimmt anzunehmen, daß der hydrolytische Angriff zunächst an der Ätherbrücke erfolgt; denn die peroxydische Halbacetalbindung ist viel fester als die gewöhnliche Halbacetalbindung. Peroxydische Halbacetale sind ja die Oxydialkylperoxyde

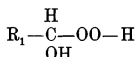


die im Gegensatz zu gewöhnlichen Halbacetalen unzersetzt destillierbar und gegen Wasser beständig sind. Es wird also zunächst nach I intermediär unsymmetrisches Dioxydialkylperoxyd entstehen. Unsymmetrische Dioxydialkylperoxyde sind aber nicht beständig, sie lagern sich in symmetrische um:

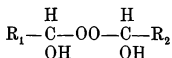


Eine derartige Umlagerung wurde auf folgende Weise nachgewiesen:

Zunächst wurde versucht, 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit 1 Mol. Aldehyd in Reaktion zu bringen. Dies gelingt tatsächlich, wenn man die Komponenten in ätherischer Lösung zusammenbringt und den Äther bei Zimmertemperatur möglichst rasch im Vakuum abdestilliert. Auf diese Weise wurden von sämtlichen höheren Aldehyden von  $\text{C}_7$ — $\text{C}_{12}$  die Monoxyalkylhydroperoxyde als schön kristallisierende Körper erhalten:



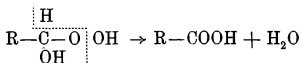
Wenn man nun zu diesem Peroxyd ein Molekül eines anderen Aldehyds mit dem Radikal  $\text{R}_2$  bringt, so sollte man erwarten, daß



entsteht, also ein gemischtes Dioxydialkylperoxyd. Das ist aber nicht der Fall, es tritt vielmehr die erwähnte Umlagerung ein zu zwei symmetrischen Dioxydialkylperoxyden.

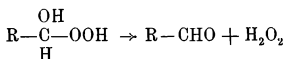
Wenn aber diese Umlagerung eintritt, so muß eine intermediäre Spaltung des zwar zunächst gebildeten Peroxyds in Aldehyd und Hydroperoxyd stattfinden, bzw. in Monoxyalkylhydroperoxyd und Aldehyd. Das ist aber die Reaktion IIa und IIb des Schemas.

Es entsteht also als zweite Stufe Oxyalkylhydroperoxyd, und dies zerfällt weiterhin in der Hauptsache in Säure und Wasser nach III:

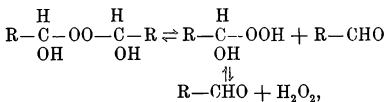


Auf mehrfache Weise ist es gelungen, nachzuweisen, daß auch synthetische Oxyalkylhydroperoxyde unter Wasserabspaltung Säure bilden. Schmilzt man z. B. Oxyoctylhydroperoxyd oder Oxydecylhydroperoxyd etwa eine halbe Stunde im siedenden Wasserbad, so geht der größte Teil in Octyl- bzw. Decylsäure über. Dasselbe ist beim Erwärmen in Eisessig und bei

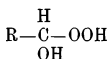
mehrtägigem Stehen einer ätherischen Lösung über  $P_2O_5$  der Fall. Der Zerfall erfolgt bei Gliedern mit kleinerer Kohlenstoffkette leichter als bei solchen mit längerer. Das bei der Säurebildung abgespaltene Wasser kann übrigens wieder in die Reaktion eintreten, sodaß mit geringsten Wassermengen große Mengen Ozonid gespalten werden können. Nebenher findet immer eine geringe Dissoziation in  $H_2O_2$  und Aldehyd statt:



So erklärt sich das Vorkommen geringer Hydroperoxydmengen in Ozonidsplaltprodukten. Wir müssen überhaupt zwischen Aldehyden und  $H_2O_2$  zumeist ein Gleichgewicht annehmen in folgendem Sinne:



ein Gleichgewicht, das immer unter Bedingungen, wo

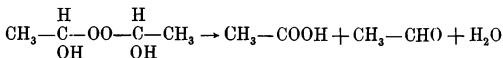


nicht anderweitig zerfallen kann, zugunsten der Dioxyverbindung liegt, die übrigens recht stabil ist.

Schließlich können sich die Oxyalkylhydroperoxyde eben auf Grund des obigen Gleichgewichtes auch nach Reaktion IV mit ihrem zugehörigen Aldehyd zu symmetrischen Dioxydialkylperoxyden zusammenlagern. So kommt es dann im Falle der Ölsäureozonidsplaltung zur Bildung von Dioxydinonylperoxyd und „Azelaïnhalbaldehydperoxyd“. Wenn diese einmal gebildet sind, so überdauern sie infolge ihrer Beständigkeit die Spaltungsprozedur und werden dann zum Teil im Reaktionsgemisch noch vorgefunden. Das gilt aber nur für Verbindungen mit längerer C-Kette. Die niederen Glieder wie Dioxydimethyl-, besonders aber Dioxydiäthylperoxyd zerfallen mit Wasser oder beim Erwärmen leicht. Wie Wieland<sup>1)</sup> be-

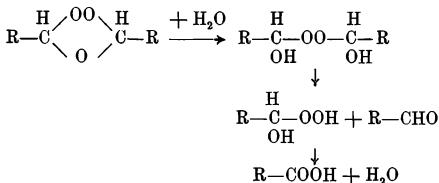
1) Ann. 431, 301 (1923).

obachtete, zerfällt Dioxydimethylperoxyd ohne Alkali zu etwa 30 % in Ameisensäure und Formaldehyd. Bei der Spaltung des Dioxydiäthylperoxyds wird bei Gegenwart von etwas Alkali quantitativ Acetaldehyd und Essigsäure gebildet:



Ebenso erfolgt die Spaltung des Butylenozonids.

Diese Spaltung mündet in die des Dioxydiäthylperoxyds ein, sodaß sich folgendes einfache Spaltungsschema für symmetrische Ozonide ergibt:



Erwähnt sei in diesem Zusammenhang eine Beobachtung Briners (a. a. O.), der aus Äthylenozonid, allerdings vermutlich dimolekularem, Dioxydimethylperoxyd erhielt.

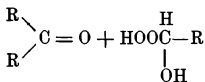
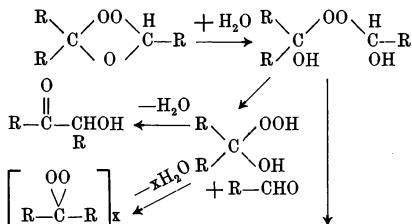
Besonders wichtig ist nun die Klärung folgender Frage: Entstehen die Dioxydialkylperoxyde wirklich durch Teilhydrolyse von Ozoniden oder vielleicht erst sekundär aus Aldehyd und  $\text{H}_2\text{O}_2$ ?

Für eine sekundäre Bildung spricht zwar die Tatsache, daß besonders aus höheren Aldehyden und  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei kurzer Einwirkung in Wasser und Eisessig, sogar in der Wärme, Dioxydialkylperoxyde entstehen können, und die relative Beständigkeit eben dieser Peroxyde. Trotzdem ist aber nicht anzunehmen, daß sie sekundär aus dem bei der Ozonidspaltung gebildeten Hydroperoxyd und Aldehyd entstehen, weil Azelainhalbaldehydperoxyd nicht aus den Komponenten erhalten werden kann. Da in diesem Fall die unmittelbare Synthese versagt, so müssen wir schließen, daß es nur im Schoße der Spaltung durch Hydrolyse entsteht. Dasselbe gilt für das höher schmelzende Acetonperoxyd, das nur bei der Ozonidspaltung und nicht aus  $\text{H}_2\text{O}_2$

und Aceton zu erhalten ist<sup>1)</sup>. Beim sogenannten Lävulinaldehydperoxyd<sup>2)</sup> der Kautschukozonidspaltung liegen die Verhältnisse genau so.

Was nun die Beständigkeit der Oxyalkylhydroperoxyde anbelangt, so zerfallen diese zwar wie die Ozonide selbst, doch teilweise langsamer. Dennoch ist das kein Beweis dafür, daß sie etwa nicht als Zwischenprodukte entstehen; denn es ist anzunehmen, daß sie im Augenblicke des Entstehens und unter dem Stoße der Zerfallsenergie des Ozonids viel leichter zu weiterer Umsetzung geneigt sind, als wenn sie erst isoliert waren.

Bei Ozoniden, die sich von Olefinen mit Dialkyläthylenbindung ableiten, gestaltet sich nun der hydrolytische Abbau im Prinzip genau so:



setzt sich um in Säure oder in Dioxydialkylperoxyd.

Durch die Ketonkomponente kommt hier noch ein neues Moment hinzu. Aus diesem Teilstück kann nicht wie im Falle des Ölsäureozonids durch Abspaltung von Wasser Säure

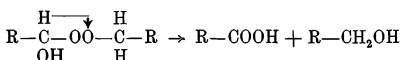
1) v. Baeyer und Villiger erhielten es noch in Ätherlösung mit Caroscher Säure. Die Angaben anderer Autoren, nach denen es auch mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erhalten werden soll, konnten nicht bestätigt werden. Hier entstand stets trimolekulares Acetonperoxyd vom Schmp. 98°.

2) R. Pummerer u. Gerlach; s. Karl Gerlach, Diss. Erlangen (1929).

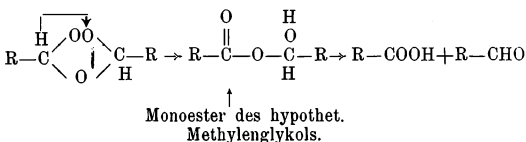
entstehen. Hier stabilisiert sich das nicht existenzfähige Dialkyloxymethylhydroperoxyd unter Wasserabspaltung zum  $\alpha$ -Oxyketon<sup>1)</sup> oder Ketonperoxyd.

So ist also die Spaltung der Ozonide als eine einfache, stufenweise erfolgende Hydrolyse anzusehen. Ich glaube, daß die angeführten Versuche genügen, um das Schema des hydrolytischen Abbaus zu beweisen.

Trotzdem wir es bei dem Abbau der Ozonide unter Mitwirkung von Wasser gemäß dem angeführten Schema immer mit einem hydrolytischen Vorgang zu tun haben, so soll doch auch noch eine andere Möglichkeit wenigstens erörtert werden, die in manchen besonderen Fällen immerhin eine Rolle spielen könnte. Es bestünde nämlich auch die Möglichkeit einer inneren Disproportionierung des Ozonids, etwa wie Oxydialkylperoxyde unter dem Einfluß des zweiwertigen Eisens Säure und Alkohol liefern<sup>2)</sup>:



Bei Ozoniden käme dann folgender Reaktionsverlauf in Frage:



Durch intramolekulare Dehydrierung und Hydrierung könnte als labiles Zwischenprodukt ein Monokarbonsäureester des Aldehydhydrats (Alkyldenglykols) entstehen, der dann in Aldehyd und Säure zerfiel. Aber, wie gesagt, dieser Verlauf kommt wegen des Auftretens von Peroxyden im allgemeinen nicht in Frage. Möglich ist, daß er beim katalytischen oder Selbsterfall von Ozoniden besonders unter absolutem Feuchtheitsausschluß oder im indifferenten Lösungsmittel eine Rolle spielt.

1) Z. B. beim Citronellalozonid; s. Harries, Ann. 410, 1 (1915).

2) Vergleiche dazu die Arbeit H. Wielands, der diese Reaktion des Fe<sup>++</sup> zuerst am Diäthylperoxyd studierte. B. 63, 1028 (1930).



# ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: [61](#)

Autor(en)/Author(s): Rieche Alfred



Artikel/Article: [Die Konstitution der Ozonide und ihre Spaltung. 369-391](#)