

207. **E. Erdmann, F. Bedford und F. Raspe:**
Konstitution der Linolensäure¹⁾.

[Mitteilung aus dem Universitätslaborat. für angew. Chemie zu Halle a. S.]
 (Eingegangen am 25. März 1909.)

Die durch die Reduktion des Hexabromids der α -Linolensäure mit Zink erhaltliche Linolensäure, $C_{18}H_{30}O_2$, ist, wie in der vorstehenden Arbeit gezeigt wurde, ein Gemisch zweier Isomeren, der α - und β -Linolensäure, mit einem Gehalt von etwa 23% an α -Säure. Zur Trennung der isomeren Säuren fehlte es an einer Methode. Auch war kein sicherer Anhaltspunkt zur Beurteilung der Frage gegeben, ob die beiden, aus demselben Bromid entstandenen Säuren sich durch ihre chemische Konstitution unterscheiden, oder ob nur physikalische Isomerie vorlag. Schien die Untersuchung durch diese Unklarheit auch erschwert, so konnte man doch hoffen, einen näheren Einblick in die Konstitution der Substanzen zu erhalten, wenn sie nach der Methode von Harries durch Einwirkung von Ozon in ihre Ozonide übergeführt, durch Behandlung mit Wasser gespalten und die einzelnen Spaltungsprodukte studiert wurden.

In der Tat ist es uns auf diesem Wege gelungen, die chemische Konstitution der α - und β -Linolensäure vollständig aufzuklären.

Darstellung der Ozonide.

Zur Gewinnung der Ozonide wurde Linolensäure oder ihr Methyl-ester entweder in der 10-fachen Menge Hexahydro-toluol oder in Chloroform gelöst und bei -20° mit Ozon gesättigt²⁾. Das

¹⁾ Als nachstehende Arbeit fast vollendet war, erfuhr ich durch Hrn. Dr. Mandelbaum, daß im Kieler Universitätslaboratorium ein ähnliches Thema bearbeitet werde. Das freundliche und mich zu Dank verpflichtende Entgegenkommen von Hrn. Prof. Harries hat zu einer Arbeitsteilung geführt, welche die hiesige Untersuchung ungestört zu beendigen gestattete, während Dr. Mandelbaum bei Prof. Harries die Linolsäure bearbeitet.

E. Erdmann.

²⁾ Als Ozonquelle diente der von Harries (diese Berichte **39**, 3667 [1906]) beschriebene, aus einem System von zehn Berthelot-Röhren bestehende Apparat. Zur Wechselstrom-Erzeugung wird von mir einfach ein Induktionsapparat von 20 cm Funkenlänge benutzt, welcher durch einen primären Strom von 14 Volt und 6–7 Ampere betrieben wird. Bei einer Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes von etwa $\frac{1}{2}$ l in der Minute enthält das austretende Gas 2% Ozon, es kann also in der Stunde mehr als 1 g Ozon erzeugt werden. Das genügt für viele Laboratoriumsversuche; ich kann daher diese billige Anordnung allen Fachgenossen empfehlen, welchen eine große, recht kostspielige Anlage zur Ozon-Erzeugung nicht zur Verfügung steht.

E. Erdmann.

Lösungsmittel wurde dann im Vakuum unterhalb 30° vollständig abgedampft. Der Rückstand, ein wasserhelles Öl von dickflüssiger bis zäher Konsistenz, wurde gewogen. Aus der Gewichtszunahme ergibt sich die Menge des addierten Ozons. Die im Folgenden angeführten Zahlen sind Beispiele aus einer großen Anzahl von Versuchen, welche nur wenig von einander abweichende Werte ergaben.

0.7168 g Linolensäure, unter Benutzung von Hexahydrotoluol als Lösungsmittel 5 Stunden lang ozoniert, lieferten 1.0906 g Ozonid. Gewichtskonstanz wurde im Vakuum bei 20—25° nach 9 Stunden erreicht. Die letzten Spuren des Lösungsmittels entweichen nur langsam aus dem dickflüssigen Öl.

$C_{18}H_{30}O_2 + 9O$. Ber. Angelagerter O 51.8. Gef. Angelagerter O 52.1.

Das Ozonid bildet ein wasserklares, eben noch fließendes Öl von stechendem Geruch. Beim schwachen Erhitzen verpufft es unter Feuererscheinung, beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung unter Aufschäumen ein. In der so entstandenen Lösung lassen sich Aldehyde neben geringen Mengen Wasserstoffsperoxyd nachweisen.

Etwas anders verläuft die Ozonierung, wenn Chloroform zur Lösung der Linolensäure verwendet wird. In diesem Lösungsmittel addierten beispielsweise 0.6163 g Linolensäure 0.3519 g Sauerstoff.

$C_{18}H_{30}O_2 + 10O$. Ber. Angelagerter O 57.5. Gef. Angelagerter O 57.1.

In Chloroformlösung werden also 10 Atome Sauerstoff addiert. Es entsteht Linolensäure-ozonidperoxyd, womit die Elementaranalyse, welche wegen der Neigung der Substanz zur Verpuffung erst nach mehreren vergeblichen Versuchen gelang, übereinstimmt.

0.1843 g Sbst.: 0.3296 g CO_2 , 0.1212 g H_2O .

$C_{18}H_{30}O_{12}$. Ber. C 49.29, H 6.90.

Gef. » 48.77, » 7.36.

Die in Chloroformlösung gewonnene Substanz ist bei gewöhnlicher Temperatur gummiartig, noch bedeutend fester als das Ozonid aus Hexahydrotoluol.

Linolensäure-äthylester wurde in Chloroformlösung ozoniert, wobei ebenfalls als Endprodukt ein wasserklares, zähes Ozonidperoxyd resultierte. Durch mehrtägiges Evakuieren gelang es, das Lösungsmittel vollständig zu entfernen, so daß das Ozonidperoxyd analysiert werden konnte.

0.2129 g Sbst.: 0.3959 g CO_2 , 0.1419 g H_2O .

$C_{20}H_{34}O_{11}$. Ber. C 53.30, H 7.61.

$C_{20}H_{34}O_{12}$. » » 51.47, » 7.35.

Gef. » 50.72, » 7.46.

Nach obigen Versuchen verhält sich die Linolensäure gegen Ozon bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel ganz analog, wie dies

Harries¹⁾ von der Ölsäure nachgewiesen hat. Wie Ölsäure in Eisessig gelöst 1 Molekül Ozon aufnimmt und ein normales, dünnflüssiges Ozonid bildet, während ihre Lösung in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff pro Grammmolekül 4 Atome Sauerstoff addiert unter Bildung von zähflüssigem Ölsäure-ozonidperoxyd, so läßt auch die Linolensäure je nach dem Lösungsmittel bei Einwirkung von Ozon entweder das normale Ozonid oder das Ozonidperoxyd entstehen. In Hexahydrotoluol gelöst, addiert Linolensäure 9 Atome Sauerstoff — dieses Produkt ist als normales Ozonid anzusehen, welches an jeder der drei ursprünglichen Doppelbindungen 1 Mol. Ozon angelagert enthält; die Lösung in Chloroform nimmt hingegen 10 Atome Sauerstoff pro Grammmolekül auf und bildet Linolensäure-ozonidperoxyd.

Diese Versuchsergebnisse sind also mit Rücksicht auf die grundlegenden Arbeiten von Harries, dessen Befunde wir durch unsere analogen Untersuchungen in jeder Hinsicht bestätigt fanden, vollkommen durchsichtig und waren bei Annahme von drei Doppelbindungen in der Linolensäure im voraus zu erwarten. Sie sind aber auch für diese letztere Annahme, welche schon durch die physikalische Untersuchung des Linolensäureäthylesters²⁾ große Wahrscheinlichkeit besaß, direkt beweisend. Wenn eine dreifache Bindung im Molekül der Linolensäure vorhanden wäre, so konnte ein verhältnismäßig beständiges Ozonid und Ozonidperoxyd, welches sich bei 25° trocknen und sogar analysieren läßt, nach den bisherigen Erfahrungen³⁾ ebensowenig erwartet werden, wie eine Aufnahme von 9 bzw. 10 Atomen Sauerstoff.

Zerlegung der Ozonide durch Erhitzen mit Wasser.

Wird Linolensäure-ozonidperoxyd mit der 20—25-fachen Menge Wasser im siedenden Wasserbade erhitzt, so beginnt bei 60—70° eine lebhaftere Zersetzung unter starker Schaumbildung. Das Erhitzen wurde 3 Stunden lang fortgesetzt unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserstoff in die Flüssigkeit. Die gasförmigen und leichtflüchtigen Zersetzungsprodukte werden hierdurch abdestilliert; sie sollen weiter unten näher definiert werden.

Im Zersetzungskolben bleiben eine wäßrige Lösung und ein gelbliches Öl (b) zurück. Werden beide heiß von einander getrennt, so

¹⁾ Ann. d. Chem. **343**, 318 [1906]; diese Berichte **39**, 2844, 3728, 3732 [1906].

²⁾ S. die voranstehende Veröffentlichung.

³⁾ C. Harries, diese Berichte **40**, 4906 ff. [1907].

krystallisiert aus der wäßrigen Lösung beim Erkalten eine feste Masse (a) aus.

a) Letztere hat sauren Charakter und schmilzt im rohen Zustande unscharf zwischen 85—91°. Das Äquivalentgewicht dieser Säure wurde durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -Barytwasser zu 95 bestimmt. Wird diese nicht ganz reine Substanz in alkalischer Lösung mit Permanganat behandelt, so wird sie von anhaftenden Verunreinigungen leicht befreit und zeigt jetzt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 106°. Schmelzpunkt, Äquivalentgewicht und Zusammensetzung beweisen, daß Azelainsäure vorliegt.

0.1681 g Sbst.: 0.3535 g CO₂, 0.1279 g H₂O.

C₉H₁₆O₄. Ber. C 57.41, H 8.57.

Gef. » 57.35, » 8.51.

b) Das wasserunlösliche Öl, das Hauptprodukt der Zersetzung von Linolensäure-ozonidperoxyd, reagiert ebenfalls sauer, löst sich in Natriumcarbonatlösung und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt. Es zeigt aber auch ausgesprochene Aldehydreaktionen; mit fuchschweiflicher Säure färbt es sich rot. Durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung geht es in Azelainsäure über. Diese wurde außer durch ihren Schmelzpunkt (beobachtet 106 bis 106.5°) wieder durch eine Analyse identifiziert.

0.2164 g Sbst.: 0.4546 g CO₂, 0.1674 g H₂O.

C₉H₁₆O₄. Ber. C 57.41, H 8.57.

Gef. » 57.29, » 8.65.

Das Öl, welches gleichzeitig saure und aldehydische Eigenschaften zeigt und leicht in die zweibasische Azelainsäure übergeht, muß demnach im wesentlichen aus dem Halbaldehyd der Azelainsäure, OHC.(CH₂)₇.COOH bestehen¹⁾.

Der Menge nach wurden erhalten aus 9.3808 g Linolensäure 4.5722 g Azelainsäurehalbaldehyd + Azelainsäure.

In gleicher Weise wie mit Linolensäure-ozonidperoxyd wurde die Zersetzung vom Ozonidperoxyd des Linolensäureäthylesters mit Wasser durchgeführt. Der von der wäßrigen Flüssigkeit abgetrennte Teil der Zersetzungsprodukte besteht hier nur aus Öl. Es wurde durch Behandlung mit Sodalösung in einen alkalilöslichen und einen alkaliunlöslichen Teil zerlegt; der erstere enthält eine in warmem Wasser lösliche, feste Substanz α und eine wasserunlösliche, wachsartige Masse β, während das indifferente, alkaliunlösliche Öl γ die Hauptmenge dieser Zersetzungsprodukte bildet.

¹⁾ Nach Harries und Türk, diese Berichte 39, 3735 [1906] erstarrt der anfangs ölige Halbaldehyd der Azelainsäure langsam zu fester Masse.

Substanz α wurde mehrmals umkrystallisiert und durch den Schmelzpunkt (beobachtet 106.5—107°) wieder mit Azelainsäure identifiziert.

Substanz β , eine wachsartige, helle Masse von niedrigem Schmelzpunkt, wurde durch Auskochen mit Wasser gereinigt, im Vakuum-exsiccator über Chlorcalcium getrocknet und analysiert.

0.1135 g Sbst.: 0.2539 g CO₂, 0.0901 g H₂O.

C₁₁H₂₀O₄. Ber. C 61.07, H 9.32.

Gef. » 61.01, » 8.88.

Durch Verseifung gibt diese Substanz Azelainsäure; sie stellt also den Monoäthylester der Azelainsäure dar.

Die alkaliunlösliche Substanz γ wurde durch Destillation im Vakuum gereinigt und so als wasserklares, angenehm riechendes Öl erhalten, welches ammoniakalische Silberlösung reduziert, fuchsin-schweflige Säure rötet und mit Natriumbisulfid eine feste Verbindung eingeht. Es handelt sich um den Halbaldehyd des Azelainsäuremonoäthylesters.

0.2032 g Sbst.: 0.4878 g CO₂, 0.1867 g H₂O.

C₁₁H₂₀O₃. Ber. C 65.95, H 10.07.

Gef. » 65.47, » 10.28.

Der Menge nach wurden erhalten aus 6.100 g Linolensäureäthyl-ester 3.6435 g wasserunlösliches Öl; darin wurden nachgewiesen:

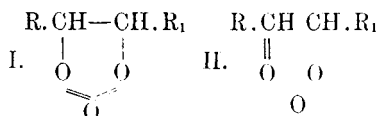
1.65 g Halbaldehyd des Azelainsäureäthylesters,

0.47 » Azelainsäureäthylester,

0.91 » freie Azelainsäure.

Als das primäre und hauptsächlichste Zersetzungsprodukt ist der Halbaldehyd des Azelainsäureesters, OHC.(CH₂)₇.COOC₂H₅, anzusehen; derselbe ist teilweise zu Azelainsäuremonoäthylester HOOC.(CH₂)₇.COOC₂H₅ bezw. durch Verseifung daraus hervorgegangener freier Azelainsäure oxydiert.

Wir fassen den Vorgang in ganz ähnlicher Weise wie Harries auf und vertreten die Ansicht, daß bei der Wasserzersetzung der Ozonide je 1 Atom für jede Doppelbindung als aktiver Sauerstoff abgespalten wird. Wenn R.CH=CH.R₁ die allgemeine Form einer ungesättigten Verbindung darstellt, so wird das Ozonid dieser Verbindung durch Formel I und seine Zersetzung durch das Schema H wiedergegeben:



Das abgespaltene Sauerstoffatom kann mit Wasser ein Molekül Wasserstoffsuperoxyd bilden, wird aber bei Gegenwart leicht oxydabler

Körper größtenteils direkt zur Oxydation dieser benutzt, verwandelt daher einen Teil der durch die Zersetzung entstandenen Aldehyde in die entsprechenden Säuren. Die im allgemeinen nicht sehr leicht oxydierbaren niederen Aldehyde der Fettreihe werden auch hier schwerer angegriffen als die komplizierter zusammengesetzten Aldehyde.

Die bisher festgestellten Ergebnisse lassen den bestimmten Schluß zu, daß die zweite Hälfte des Moleküls der Linolensäure dieselbe Konstitution besitzt wie die entsprechende Hälfte des Ölsäuremoleküls. Vor allem läßt die letztbeschriebene Spaltung des Linolensäureäthylesters darüber keinen Zweifel, daß in diesem der Rest $> \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ vorhanden sein muß.

Es geht ferner aus den Mengen, welche an Azelainsäurederivaten bei den Spaltungsversuchen gebildet werden, mit Sicherheit hervor, daß sowohl der α - wie der β -Linolensäure die obige Konstitution zukommt. Denn aus 6.100 g Linolensäureäthylester wurden 3.6435 g wasserunlösliche Spaltungsprodukte (Halbaldehyd des Azelainsäureesters + Azelainsäureester + Azelainsäure) entsprechend 3.671 g Halbaldehyd des Azelainsäureesters erhalten, während theoretisch nicht mehr als 3.985 g Halbaldehyd des Azelainsäureesters entstehen können. Es wurden also in diesem Falle 92% der theoretisch möglichen Menge gewonnen. Da nun in der zur Untersuchung verwendeten Linolensäure mehr als 20% α -Säure, weniger als 80% β -Säure vorhanden ist, so kann nicht angenommen werden, daß der Azelainsäurehalbaldehyd etwa nur ein Spaltungsprodukt der β -Linolensäure wäre. Die Menge der erhaltenen Azelainsäurederivate beweist vielmehr, daß sowohl β - wie α -Linolensäure Azelainsäurehalbaldehyd liefern.

Zerlegung des Ozonidperoxyds von Linolensäureäthylester durch kaltes Wasser.

Die Feststellung der flüchtigen Produkte, welche bei Behandlung der zu untersuchenden Ozonide mit heißem Wasser entstehen, vornehmlich die hierbei stattfindende, reichliche Entwicklung von Kohlendioxyd, ließ den Verdacht aufkommen, daß es sich nicht nur um primäre Spaltungsprodukte, sondern um eine tiefer eingreifende Zersetzung handle. In dem Bestreben, eine solche zu vermeiden, haben wir versucht, ob nicht schon durch längere Einwirkung von kaltem Wasser eine vollständige oder teilweise Spaltung der vorliegenden Ozonide stattfindet. Letzteres ist in der Tat der Fall.

Das Ozonidperoxyd aus 15 g Linolensäureester wurde mit 150 ccm Wasser in einer festverschlossenen Glasflasche drei Tage lang im Schüttelapparat durchgeschüttelt. Beim Öffnen war kein Druck in der Flasche. Öl und wäßrige Flüssigkeit wurden getrennt. Letztere gab

Aldehydreaktionen. Zu möglichst vorsichtiger Oxydation wurde die wäßrige Lösung allmählich auf entfettete, an Glashaken aufgehängte, Filtrierpapierstreifen aufgezogen und 4 Tage lang an der Luft oxydiert. Dabei machte sich ein starker, essigsäureartiger Geruch bemerkbar.

Die Papierstreifen wurden im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieben 2.424 g halbester Rückstand, welcher noch fuchsinschwellige Säure rötete, aber, durch Absaugen auf Ton und wiederholtes Auskochen mit Benzol gereinigt, eine feste, weiße Säure vom Schmp. 130.5—131.5° zurückließ.

Diese feste Säure zersetzt sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt. Wird sie mit Essigsäureanhydrid gekocht und die erhaltene Lösung mit Eisessig verdünnt, so tritt intensive Fluorescenz auf. Letztere Reaktion weist ebenso wie der Schmelzpunkt auf Malonsäure hin, eine Annahme, die durch die Analyse bestätigt wurde.

0.1982 g Sbst.: 0.2532 g CO₂, 0.0752 g H₂O.

C₃H₄O₄. Ber. C 34.61, H 3.87.

Gef. » 34.84, » 4.25.

Im ursprünglichen Rohprodukt, welches noch aldehydische Reaktionen zeigte, war die Malonsäure offenbar mit Malonsäuredialdehyd und Halbaldehyd der Malonsäure vermischt.

Das wasserunlösliche Ozonidperoxyd wurde noch zweimal mit je 150 ccm Wasser, jedesmal 3 Tage lang ausgeschüttelt und die wäßrige Lösung in beschriebener Weise verarbeitet. So wurden noch 0.49 g und zuletzt 0.201 g Rückstand, bestehend aus Malonsäure und ihren Aldehyden, gewonnen.

Es war zu erwarten, daß das mit kaltem Wasser mehrfach behandelte Ozonidperoxyd die bei heißer Zersetzung nachgewiesenen Derivate der Azelainsäure gelöst enthalten würde. Diese Vermutung erwies sich als richtig. Die gesuchten Verbindungen lassen sich in folgender Weise von unverändertem Ozonidperoxyd trennen: Man löst das rückständige, wasserunlösliche Öl in Essigäther auf und versetzt mit der doppelten Menge Ligroin (Sdp. unter 50°). Das Ozonid scheidet sich ab und fällt als dickes, farbloses Öl zu Boden. Hingegen ist der Äthylester der Azelainsäure und ebenso der Halbaldehyd des Azelainsäureesters in einer Mischung von 1 Vol. Essigäther und 2 Vol. Ligroin löslich. Die Trennung wurde mit dem ausgeschiedenen Öl noch dreimal in gleicher Weise wiederholt. Das Öl wurde dann im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet. Nach seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung erwies es sich als unverändertes Ozonidperoxyd des Linolensäureesters.

0.1782 g Sbst.: 0.3327 g CO₂, 0.1165 g H₂O.

C₂₀H₃₄O₁₂. Ber. C 51.47, H 7.35.

Gef. » 50.92, » 7.32.

Dieses gegen kaltes Wasser beständige Ozonid wird als β -Ozonidperoxyd bezeichnet.

Die klar abgegossene Essigäther-Ligroin-Mischung wurde vom Lösungsmittel durch Abdestillieren befreit, und der ölige Rückstand mit Sodalösung behandelt. Der alkalionlösliche Teil zeigte Aldehydreaktionen, der alkalilösliche wurde durch Ansäuern gefällt, aus Wasser umkrystallisiert und mit Azelainsäure identifiziert (Schmp. 106 bis 106.5°).

Es wurde oben erwähnt, daß bei Oxydation des Malonsäurealdehyds durch den Luftsauerstoff auch ein intensiver, essigsäureartiger Geruch auftrat. Er konnte nur durch Oxydation eines niederen Aldehyds der Fettreihe entstanden sein, und es galt jetzt noch, diesen flüchtigen Aldehyd festzustellen. Hierzu wurde die Zersetzung vom Ozonidperoxyd des Linolensäureesters wiederholt und die wäßrige, vom Öl getrennte Lösung diesmal nicht oxydiert, sondern im Wasserstoffstrom destilliert. Zunächst wurde hierbei auf dem Wasserbade erhitzt. Die zuerst übergehenden 20 ccm Destillat zeigten starken Geruch nach Acetaldehyd und auch eine spezifische Reaktion auf diesen Aldehyd, nämlich die Blaufärbung seiner wäßrigen Lösung bei Zusatz von Nitroprussidnatrium und Diäthylamin¹⁾. Mit einer Lösung von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin wurde ein Hydrazon erhalten, welches bei 119–120.5° schmilzt.

0.0911 g Sbst.: 0.1835 g CO₂, 0.0447 g H₂O. — 0.2104 g Sbst.: 0.4239 g CO₂, 0.1060 g H₂O.

C ₈ H ₉ N ₃ O ₂ .	Ber. C 53.58,	H 5.06.
C ₉ H ₁₁ N ₃ O ₂	» » 55.90,	» 5.74.
	Gef. » 54.94, 54.95,	» 5.49, 5.64.

Augenscheinlich lag kein reiner Acetaldehyd vor, sondern ein Gemenge von Acetaldehyd mit einem kohlenstoffreicheren Aldehyd, wahrscheinlich Propionaldehyd; höhere Aldehyde konnten in erheblicher Menge nicht zugegen sein, denn das Gemisch trübte sich bei starker Abkühlung in schmelzendem Äther nicht. In der Tat war es leicht, den Propionaldehyd in dem wäßrigen Destillat durch die von E. Fischer²⁾ angegebene Reaktion nachzuweisen. Ein Teil des Destillats wurde mit Phenylhydrazin versetzt. Die Mischung erhitze sich von selbst. Dann wurde durch verdünnte Essigsäure das überschüssige Phenylhydrazin gelöst und das rückständige braune Öl mit Chlorzink auf 180° im Reagensglas erhitzt. Ein stark auftretender Skatolgeruch bewies das Vorhandensein von Propionaldehyd.

¹⁾ Simon, Compt. rend. **125**, 1105; vergl. Beilstein, Ergbd. I, 471.

²⁾ Diese Berichte **22**, 104 [1839], Fußnote.

Es wurde nun weiter gefunden, daß die ursprüngliche wäßrige Lösung der aldehydischen Zersetzungsprodukte des Ozonidperoxyds vor dem Erhitzen überhaupt keinen Acetaldehyd enthielt, wohl aber Propionaldehyd. Die Flüssigkeit gab keine Blaufärbung mit Nitroprussidnatrium und Diäthylamin. Hingegen gelang es, aus der nicht erhitzten Lösung reinen Propionaldehyd im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abzudestillieren. Die Vorlage wurde dabei mit flüssiger Luft gekühlt. Aus dem so erhaltenen Destillat wurde mit *p*-Nitrophenylhydrazin ein gelbes Hydrazon vom Schmp. 121—122.5° erhalten, welches dieselbe Zusammensetzung hatte, wie sie dem *p*-Nitrophenylhydrazon des Propionaldehyds zukommt.

0.1810 g Sbst.: 0.3684 g CO₂, 0.0866 g H₂O.

C₉H₁₁O₂N₃. Ber. C 55.90, H 5.74.

Gef. » 55.51, » 5.35.

Das Propyliden-*p*-nitrophenylenhydrazin, welches noch nicht beschrieben zu sein scheint, haben wir zum Vergleich aus reinem Propionaldehyd hergestellt. Es zeigt nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmp. 124—124.5°.

Nachdem durch den letzten Versuch der Beweis geliefert ist, daß nur Propionaldehyd, nicht aber Acetaldehyd als Spaltungsprodukt des Ozonidperoxyds bei Behandlung mit kaltem Wasser auftritt, ist noch die Frage zu erörtern, weswegen sich dem Propionaldehyd Acetaldehyd beimengt, sobald die bei der Zersetzung gewonnene wäßrige Flüssigkeit erhitzt wird. Dieses Auftreten von Acetaldehyd erklärt sich in einfacher Weise. Denn jene wäßrige Flüssigkeit enthält ja wie oben nachgewiesen wurde, auch die Aldehyde der Malonsäure. Wie Malonsäure selbst beim Erhitzen in Kohlendioxyd und Essigsäure zerfällt, so spaltet sich der Halbaldehyd der Malonsäure, OHC.CH₂.COOH, mit größter Leichtigkeit, nämlich schon bei 60°, in Kohlendioxyd und Acetaldehyd. Wir haben den Malonsäurehalbaldehyd als Spaltungsprodukt des Linolensäureester-ozonids durch Verdunsten der wäßrigen Lösung im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure isoliert, haben ihn in Form eines gelblichen, dicken, stechend riechenden Öls, welches mit Malonsäurekrystallen durchsetzt war, gewonnen und uns von der leichten Zersetzbarkeit dieses Öls in Kohlendioxyd und reinen Acetaldehyd überzeugt. Eine ausführliche Wiedergabe dieser Versuche erübrigt sich, da jener Zerfall des Malonsäurehalbaldehyds bereits durch Wohl und Emmerich¹⁾ veröffentlicht worden ist.

¹⁾ Diese Berichte 33, 2763 [1900].

Konstitution der α -Linolensäure.

Die beschriebenen Versuche zeigen, daß das Ozonidperoxyd des Linolensäureäthylesters sich zum Teil bereits mit kaltem Wasser zersetzt. Die Zersetzung bleibt bei einem bestimmten Punkte stehen oder schreitet dann wenigstens nur noch äußerst langsam fort. Aus den gewonnenen Mengen roher Malonsäure läßt sich berechnen, daß sich von dem gesamten Ozonid

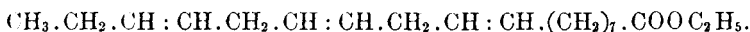
nach 3-tägigem Schütteln mit Wasser	25.8 %
» 6- » » » »	28.6 »
» 9- » » » »	30.6 »

zersetzt hatten.

Hiernach ist die Schlußfolgerung berechtigt, daß es das Ozonid der in geringerer Menge vorhandenen α -Linolensäure ist, welches die größere Zersetzungsgeschwindigkeit besitzt.

Die Zersetzungsprodukte bestehen aus Propionaldehyd, Malonsäure und Azelainsäuremonoäthylester bzw. den Aldehyden der beiden letztgenannten Säuren. Andere zweibasische Säuren waren nicht aufzufinden.

Aus diesen Spaltungsprodukten ergibt sich ungezwungen und mit großer Sicherheit die folgende Formel des α -Linolensäureesters:



Das Ozonid einer so konstituierten Verbindung muß mit Wasser in 1 Mol. Propionaldehyd, 2 Mol. Malonsäuredialdehyd, 1 Mol. Halbaldehyd des Azelainsäuremonoäthylesters zerfallen.

Spaltung des Ozonidperoxyds des β -Linolensäure-äthylesters.

Das gegen kaltes Wasser beständige β -Ozonidperoxyd wurde durch vierstündiges Erhitzen mit Wasser im siedenden Wasserbade zersetzt. Ein langsamer Wasserstoffstrom führte die flüchtigen Produkte in die mit fester Kohlensäure und Alkohol gekühlten Kondensapparate. Es wurde so a) ein in Wasser unlösliches Öl, b) eine wäßrige Lösung, c) ein Destillat erhalten.

a) Das unlösliche Öl erwies sich wieder als ein Gemisch von Halbaldehyd des Azelainsäureesters und von Azelainsäuremonoäthylester. Aus dem letzteren wurde durch Verseifung leicht Azelainsäure erhalten.

b) Die wäßrige Lösung wurde auf Papierstreifen der oxydierenden Wirkung der Luft ausgesetzt. Durch Ätherextraktion wurde ein Gemenge zweier Säuren erhalten, welche sich durch fraktionierte Destillation aus Wasser trennen ließen. Die schwerer lösliche war Azelainsäure (Schmelzpunkt beobachtet: 105—106°).

0.1641 g Sbst.: 0.3442 g CO₂, 0.1191 g H₂O.

C₉H₁₆O₄. Ber. C 57.41, H 8.57.

Gef. » 57.21, » 8.12.

Die Entstehung dieser Azelainsäure erklärt sich durch Verseifung von Azelainsäuremonoäthylester während der vierstündigen Erhitzung mit Wasser.

Die leichter lösliche Säure schmolz bei 130—131°, zersetzte sich bei höherem Erhitzen und gab die Fluorescenz-Reaktion der Malonsäure.

0.2152 g Sbst.: 0.2749 g CO₂, 0.0785 g H₂O.

C₃H₄O₄. Ber. C 34.61, H 3.87.

Gef. » 34.84, » 4.08.

c) Der flüchtige Teil bestand aus Kohlendioxyd und einer durch starke Abkühlung kondensierten Flüssigkeit, welche sowohl die Blaufärbung mit Nitroprussidnatrium und Diäthylamin, als auch die Skatolreaktion lieferte, also aus Acetaldehyd und Propionaldehyd bestand.

Von diesen Spaltungsprodukten entstehen Kohlendioxyd und Acetaldehyd, wie nachgewiesen worden ist, durch sekundären Zerfall des Halbaldehyds der Malonsäure.

Wir halten es nicht für überflüssig, bei dieser Gelegenheit besonders zu betonen, daß bei allen Erfolgen, welche der glückliche Gedanke von Harries, die Ozonide zur Konstitutionsbestimmung ungesättigter Verbindungen zu benutzen, schon aufzuweisen hat, doch zur Vermeidung von unrichtigen Folgerungen aus den experimentellen Ergebnissen die Möglichkeit eines weiteren Abbaus der ursprünglichen Spaltungsprodukte sorgfältig erwogen und durch die Art der Versuchsbedingungen tunlichst beschränkt werden muß. Wie wir gezeigt haben, kann schon das einfache Erhitzen eines Ozonids mit Wasser zu einem weiteren Abbau der primären Spaltungsprodukte führen. Ferner kann die Wahl eines zu starken Oxydationsmittels für die Überführung der aldehydischen Spaltungsprodukte in die besser charakterisierten Säuren leicht eine Quelle von Täuschungen werden, da die hochmolekularen Säuren hierbei zerfallen und z. B. aus dem Halbaldehyd der Azelainsäure Adipinsäure entstehen kann¹⁾, eine Tatsache, welche unsere theoretischen Schlußfolgerungen zeitweise auf Abwege geführt hat.

Die Spaltung des Ozonidperoxyds des β -Linolensäureäthylesters durch Wasser hat die nämlichen Spaltungsprodukte ergeben, wie das Ozonidperoxyd des α -Linolensäureesters, nämlich Propionaldehyd,

¹⁾ Bezüglich dieser und anderer Einzelheiten sei verwiesen auf die Dissertation von C. Raspe »Über die Konstitution der Linolensäure«, Halle a. S., 1909.

Malonsäure und Azelainsäuremonoäthylester, neben den Aldehyden der letzteren beiden Säuren.

Es kommt daher dem β -Linolensäureäthylester dieselbe chemische Konstitutionsformel zu wie dem α -Linolensäureäthylester; die Verschiedenheit ihres Verhaltens ist durch Stereocisomerie zu erklären.

Mengenverhältnisse der isolierten Zersetzungsprodukte.

Als Beleg dafür, daß wesentliche Spaltungsprodukte der Ozonide nicht übersehen worden sein können, werden in folgender Zusammenstellung für drei quantitativ durchgeführte Versuche die gewogenen Mengen der isolierten Rohprodukte wiedergegeben. Bei diesen Versuchen fand eine Trennung der Ozonidperoxyde von α - und β -Linolensäure nicht statt, die Spaltung wurde in der Wärme durchgeführt.

Angewandt wurden:

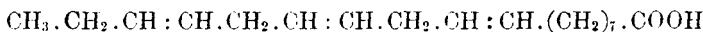
für Versuch I	9.3808 g	Linolensäure,
» » II	9.9054 »	» ,
» » III	6.1000 »	Linolensäureäthylester.

Zersetzungsprodukte	I	II	III
Wasserunlöslich:			
Azelainsäure und Halbaldehyd der Azelainsäure bezw. Äthylester dieser Säuren	4.5722	4.3366	3.6435
Wasserlöslich:			
Malonsäure und ihre Aldehyde, Azelainsäure	2.2663	2.3865	1.3310
Flüchtig:			
Propionaldehyd, Acetaldehyd . . .	1.5711	1.3478	0.7213
Kohlendioxyd	1.0382	1.1292	0.5628
	9.4478	9.2001	6.2586

Zusammenfassung.

Unsere Untersuchung hat ergeben, daß die durch Reduktion des Hexabromids der α -Linolensäure entstehende Linolensäure beim Ozonieren ein Gemenge zweier Ozonide $C_{15}H_{30}O_{11}$, bezw. Ozonidperoxyde $C_{15}H_{30}O_{12}$ liefert. Die beiden Ozonidperoxyde des Linolensäureäthylesters unterscheiden sich durch eine sehr verschiedene Zersetzungsgeschwindigkeit gegen Wasser. Das schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasser zersetzliche Ozonidperoxyd entspricht der α -Linolensäure, das schwerer zersetzliche der β -Linolensäure. Beide geben aber die gleichen Spaltungsprodukte.

Ebenso wie Ölsäure und Elaidinsäure sind auch α - und β -Linolensäure stereoisomer; ihre chemische Konstitution ist durch die Formel



auszudrücken.

208. Heinrich Wieland und Hermann Heß: Die Polymerisation der Knallsäure.

(III. Mitteilung über die Knallsäure¹⁾.)

[Aus dem Chemischen Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. März 1909.)

Einleitung.

Durch das Studium der Nitriloxycyde war die Aufmerksamkeit des Einen von uns schon seit längerer Zeit auf die Polymerisationsverhältnisse der Knallsäure gerichtet, ein Gebiet, über dem noch ein ziemlich dichtes Dunkel gebreitet liegt, und auf dem die bekannten experimentellen Tatsachen in ihrer Vielgestaltigkeit einer einheitlichen Betrachtung noch hartnäckig widerstreben. Wenn wir von der Liebig'schen Fulminursäure, $\text{NC} \cdot \text{C}(\text{NO}_2) \cdot \text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, die beim längeren Kochen von Knallquecksilber mit Chlorkaliumlösung oder auch mit Wasser allein entsteht, sicherlich als Endglied einer Kette von Reaktionen, absehen, so finden wir erst in den Untersuchungen von A. Ehrenberg²⁾ und von L. Scholvien³⁾ wichtige Beobachtungen über die vorliegende Frage. Ehrenberg hat Knallquecksilber und Knallsilber in Äther durch Einleiten von Salzsäuregas zersetzt. Die freie Knallsäure, die er in der Ätherlösung vorhanden glaubte, fand er so zersetzlich, daß er es vorzog, der Inhalt der Lösung an Ammoniak zu binden. Dabei gelangte er zu der sog. Isofulminursäure. Von Nef wurde dann 10 Jahre später in einer grundlegenden Arbeit über die Knallsäure⁴⁾ die experimentelle Seite von Ehrenbergs Entdeckung bestätigt, aber auch erweitert, indem er zeigte, daß der zersetzliche Inhalt von Ehrenbergs Ätherlösung nicht die freie Knallsäure, sondern ihr Additionsprodukt mit Chlorwasserstoff, das wichtige Formylchloridoxim, $\text{H} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{Cl} \end{array} \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$, war. Außerdem hat Nef bei der Umsetzung jener Formylchloridoximlösung mit Ammoniak ein neues Polymeres der Knall-

¹⁾ I. und II. Mitteilung diese Berichte **40**, 418 [1907] u. **42**, 820 [1909].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **30**, 38 [1884]. ³⁾ Ebenda **32**, 461 [1885].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **280**, 303 [1894].