

96. Friedrich Asinger: Verfahren zur quantitativen oxydativen Aufspaltung von Ozoniden höhermolekularer Olefine.

[Aus d. Hauptlaborat. der Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H., Leuna-Werke.]
(Eingegangen am 4. Mai 1942.)

Die Bestimmung der Lage der Doppelbindung in einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen kann auf verschiedenen Wegen vorgenommen werden. Man bedient sich mit Vorteil der Oxydation des Olefins mit Kaliumpermanganat im homogenen System (Acetonlösung¹⁾), bei der bei Vorliegen eines einheitlichen Olefins zwei Carbonsäuren entstehen, aus deren Kettenlänge man den Sitz der Lückenbindung einwandfrei bestimmen kann. Dabei genügt es, wenn ein Teil des Olefins oxydativ gespalten wird.

Steht man jedoch vor der Aufgabe, ein Gemisch von Olefinen gleicher Kettenlänge, aber mit verschiedener Lage der Doppelbindung in seiner Zusammensetzung zu ergründen, so läßt sich die Permanganatoxydation nicht mehr mit Erfolg anwenden, da sie nicht quantitativ verläuft und außerdem bei Verarbeitung größerer Olefinmengen sehr umständlich wird.

In solchen Fällen wendet man vorzugsweise das Ozonisierungsverfahren an. Die Bedeutung dieser Arbeitsweise für die Konstitutionsermittlung wird aber durch die oft schlecht verlaufende Aufspaltung der Ozonide geschmälert. Nach dem Spaltungsschema von Rieche²⁾, welchem die Staudingersche Isoozonidformulierung³⁾ zugrunde gelegt ist, kommt es beim Erhitzen der Ozonide mit Wasser über verschiedene Zwischenprodukte schließlich zur Bildung von Aldehyden und Säuren.

Die bisherigen Versuche, die Ozonidspaltung möglichst quantitativ in die Richtung der Carbonsäurebildung zu lenken, bestanden darin, entweder das Verkochungsprodukt nachzuoxydieren⁴⁾ oder die Ozonidspaltung bzw. gleich die Ozonisierung in Gegenwart eines Oxydationsmittels vorzunehmen⁵⁾.

Die Nachoxydation wurde hauptsächlich mit Wasserstoffperoxyd durchgeführt. Sie verläuft jedoch bei den Spaltprodukten der Ozonide höhermolekularer Olefine weder quantitativ noch einheitlich.

Die oxydative Aufspaltung von Ozoniden durch Verkochung in Gegenwart von Oxydationsmitteln ist in neuerer Zeit von H. Düll⁶⁾ am Beispiel des Ölsäureozonids eingehend untersucht worden.

Von den vielen Oxydationsmitteln, die geprüft wurden, verhielten sich alkalische Kaliumpermanganatlösung und alkalische Wasserstoffperoxydlösung am besten. Beide lieferten jedoch auch nur 70–80% der theoretischen Säuremengen.

Die oxydative Aufspaltung von Ozoniden der höhermolekularen Olefine, z. B. des Dodecylens oder Hexadecylens bzw. deren Isomeren, geht, da die Produkte keine sauerstoffhaltige Funktion enthalten, verhältnismäßig langsam vor sich und ist bisher kaum untersucht worden.

¹⁾ Grün, Ulbrich u. Krcil, Ztschr. angew. Chem. **39**, 421 [1926]; Armstrong u. Hilditch, Journ. Soc. chem. Ind. **44**, 43T [1925].

²⁾ Alkylperoxyde und Ozonide, Verlag T. Steinkopf, Dresden und Leipzig 1931.
³⁾ B. **58**, 1088 [1925].

⁴⁾ Vergl. z. B. Schaarschmidt u. Thiele, B. **53**, 2128 [1920]; H. Scheller, B. **72**, 1917 [1939].

⁵⁾ Harries, Dtsch. Reichs-Pat. 332 594 [1921].

⁶⁾ Dissertat. Freiburg-Breisgau 1933 (D 25).

Solche Ozonide lassen sich aber leicht und praktisch quantitativ oxydativ aufspalten, wenn man sie unter Rühren in eine etwa 90–95° heiße alkalische Suspension von Silberoxyd eintropfen läßt und danach noch einige Stunden bei dieser Temperaturiterrührt. Nach beendeter Reaktion wird die gebildete Alkalisalzlösung mit Salpetersäure versetzt, wobei das gebildete Silber bzw. noch vorhandenes Silberoxyd in Lösung geht. Man erhält auf diese Weise eine schwach salpetersaure Silbernitratlösung, auf welcher sich die wasserunlöslichen Fettsäuren als ölige Schicht abscheiden. Die Silbernitratlösung wird mit Lauge wieder in Silberoxyd übergeführt. Die Silberverluste sind gering.

Auf diese Weise konnten Dodecylen-(1), Tridecylen-(1) und andere Olefine mit 95–98-proz. Ausbeute in die entsprechenden Säuren übergeführt werden.

Das Verfahren eignet sich besonders für die Untersuchung solcher Olefine, deren Kette so lang ist, daß auch bei verschiedener Stellung der Lückenbindung als Spaltprodukte vorzugsweise wasserunlösliche Fettsäuren anfallen. Außerdem gestattet es die gefahrlose Verarbeitung auch größerer Mengen Ozonid.

Bereits kurze Zeit nach Eintragen des Ozonids in die alkalische Silberoxyd-Suspension ist ein Peroxydgehalt nicht mehr nachzuweisen. Über den tatsächlichen Verlauf der Ozonidspaltung nach dieser Arbeitsweise läßt sich noch nichts sagen. Daß aber wenigstens teilweise Aldehyde als Zwischenprodukte auftreten, läßt sich durch die Reaktion mit Fuchsinchwefeliger Säure nachweisen.

Aus diesem Grunde wurde auch das Verhalten höhermolekularer Aldehyde gegenüber alkalischer Silberoxyd-Suspension geprüft. Önanthol, Undecylaldehyd, Tetradecylaldehyd und Hexadecylaldehyd lassen sich dabei praktisch quantitativ zu den entsprechenden Säuren oxydieren, wie dies auch nach den bisherigen Literaturangaben zu erwarten war⁷⁾.

Um die Frage zu klären, ob bei der Spaltung der Ozonide mit Silberoxyd eine Umlagerung der Doppelbindung stattfinden kann, wurde synthetisches, nach Grignard hergestelltes Tridecylen-(1) sowohl der Ozonisierung als auch der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung unterworfen⁸⁾. In beiden Fällen wurden bei der Rektifikation der Rohlaurinsäure etwa 5–7% Undecylsäure erhalten. Dieser Befund deutet darauf hin, daß das synthetische Tridecylen-(1) mit etwas Tridecylen-(2) verunreinigt war. Eine geringe Isomerisierung von höhermolekularen endständigen Olefinen

⁷⁾ Vergl. z. B. Tollens u. Weber, B. **15**, 1637 [1882]; Behrend u. Dreyer, A. **416**, 215 [1917]; Wahlbaum u. Rosenthal, Journ. prakt. Chem. [2] **124**, 58 [1929]; Bernhauer u. Skudrzyk, Journ. prakt. Chem. [2] **155**, 310 [1940]. Silberoxyd ist im Gegensatz zum Wasserstoffperoxyd nicht imstande, im alkalischen Medium Fettsäuren weiter zu oxydieren, während Wasserstoffperoxyd die Fettsäure in β -Stellung angreift. Vergl. H. D. Dakin, Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 46 [1908]; C. **1908** I, 1160, 1259; Allen u. Witzemann, Journ. Amer. chem. Soc. **63**, 1922 [1941].

⁸⁾ A. Verley, Bull. Soc. chim. France **43**, 854 [1928], steht auf dem Standpunkt, daß bei jeder Ozonisierung bzw. Spaltung, allerdings in geringem Maße, eine Verschiebung der Doppelbindung, wenn möglich nach beiden Seiten, eintritt und daß das Maß der Verschiebung stark von der Art der Zersetzung des Ozonids abhängig ist. Vergl. hingegen Grignard, Compt. rend. Acad. Sciences **187**, 270, 272, 330 [1928]; Harries, A. **410**, 8 [1915]; R. Kuhn u. H. Roth, B. **65**, 1285 [1932].

tritt schon verhältnismäßig leicht ein, so daß man selbst bei der Grignard-Synthese derselben gewisse Vorsichtsmaßnahmen einhält⁹⁾.

Bei der Aufarbeitung der Ozonide erhält man immer, auch bei Verwendung von synthetischen Produkten mit theoretischer Jodzahl, etwa 5% nichtsaure Bestandteile, die keine Olefine sind und starke Peroxydreaktion zeigen. Die Ausbeute an diesen Produkten ist anscheinend von der Art des bei der Ozonisierung verwendeten Lösungsmittels abhängig. Sie ist bei Verwendung von Pentan etwas größer als bei Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform.

Beschreibung der Versuche.

Oxydation von Önanthol mit alkalischer Silberoxyd-Suspension.

114 g (1 Mol) Önanthol wurden im Laufe von 1 Stde. in eine 95° heiße Suspension von 300 g Silberoxyd in 500 ccm 10-proz. Natronlauge unter gutem Rühren einfließen gelassen. Nach 6-stdg. Rühren bei gleicher Temperatur wurden 600 g konz. Salpetersäure (d_{20} 1.40) bei 70° langsam zugetropft und noch 1 Stde. unter Erkaltenlassen gerührt. Die Önanthsäure wurde in Pentan aufgenommen und nach Spitz und Hönig vom Unverseifbaren getrennt.

Neutralöl 1.7 g. — Önanthsäure 125 g, d. s., ber. auf das umgesetzte Önanthol, 97.5%. Sdp._{3.2} 96—98°, SZ. ber. 431, gef. 430.

Auf die gleiche Weise wurden aus 15 g Undecylaldehyd 15.8 g Undecylsäure erhalten, d. s. 96.5% d. Th., und aus 17.5 g Hexadecanal 17.7 g Palmitinsäure, d. s. 97.5% d. Theorie.

Aufspaltung von Tridecyl-(1)-ozonid mit alkalischer Silberoxyd-Suspension.

Tridecyl-(1)¹⁰⁾: 950 g Decanol (techn.) bei 160° mit HBr-Gas sättigen. Bromid rektifizieren. Hauptfraktion Sdp._{2.9} 87—88°. Reinigen durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure. Nochmals rektifizieren. Sdp.₁₀ 111°¹¹⁾. Ausb. 680 g Decylbromid. Bromgeh. 36.3%, ber. 36.2%.

480 g Decylbromid in 1 l Äther lösen und zu 62 g Mg-Spänen zufließen lassen. 1/2 Stde. kochen. Unter Eiskühlung 325 g Allylbromid, in 1 l Äther gelöst, unter Rühren zugeben. 2 Stdn. kochen. Aufarbeitung wie üblich. Hauptfraktion Sdp._{2.5} 60—75°, 257 g. In äther. Lösung über Na-Draht 20 Stdn. stehenlassen und nochmals rektifizieren.

Ausb. 180 g Tridecyl-, d. s. 50% d. Th. Hydrierjodzahl ber. 139.5, gef. 140. Sdp.₁₀ 104°, d_{20} 0.766¹²⁾.

50 g Tridecyl-(1) wurden in 100 ccm Chloroform gelöst und bei 50° ozonisiert¹³⁾. Das Chloroform wurde bei 250° im Vak. abdestilliert¹⁴⁾. Ausb. an Ozonid 62.8 g, d. s. 99% d. Th.

Das Ozonid wurde innerhalb 40 Min. in eine Suspension von 200 g Silberoxyd in 350 ccm 10-proz. Natronlauge bei 90° eintropfen gelassen.

⁹⁾ Vergl. Brooks u. Humphrey, Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 833 [1918].

¹⁰⁾ Tiffenau, Compt. rend. Acad. Sciences **139**, 481 [1904]; Brooks u. Humphrey, Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 833 [1918]; v. Braun, Deutsch u. Schmatloch, B. **45**, 1254 [1912].

¹¹⁾ Vergl. Adams u. Stanley, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 1477 [1928].

¹²⁾ Vergl. A. W. Schmidt u. Mitarb., B. **74**, 1325 [1941].

¹³⁾ Die Ozonisierung wurde mit einem Ozonisator durchgeführt, welcher stündlich etwa 6—7 g Ozon in Form eines 8—10-proz. Gases lieferte.

¹⁴⁾ Dabei tritt Geruch nach Formaldehyd auf.

Nach 3-stdg. Rühren bei der gleichen Temperatur wurden bei 60° 300 g konz. Salpetersäure (65-proz.) langsam unter lebhaftem Rühren hinzugegeben und bis zum Erkalten gerührt.

Die Laurinsäure, die alsbald erstarrt, wird in Pentan aufgenommen und vom Unverseifbaren getrennt.

Unverseifbares 2.1 g, d. s. 4.2% d. Theorie. — Rohlaurinsäure 49.1 g, d. s., bezogen auf ungesetztes Tridecylen, 94% d. Theorie.

46 g werden mit kleiner Raschig-Kolonne bei 1.6 mm fraktioniert.

120—125°: 0.3 g, SZ. 280, 125—140°: 2.9 g, SZ. 300, ber. für Undecylsäure 301, 140°: 40.1 g, SZ. 279—280, ber. für Laurinsäure 280, Rückstand 2.7 g.

Die Laurinsäure schmilzt nicht umkrystallisiert bei 40°¹⁵⁾, das Amid nach Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 100°¹⁶⁾.

Oxydation von Tridecylen-(1) mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung¹⁾.

30 g Tridecylen wurden in 1 l permanganatbeständigem Aceton gelöst und bei Zimmertemperatur im Verlauf von 15 Stdn. mit 120 g gepulvertem Kaliumpermanganat anteilweise versetzt und noch 12 Stdn. weiter gerührt. Aufarbeitung wie üblich.

Neutralöl 1.7 g, d. s. 5.7% d. Theorie. — Rohlaurinsäure 27.7 g, d. s. 84% d. Theorie.

36 g Säure wurden bei 4 mm rektifiziert:

148—155°: 4 g, SZ. 301, ber. für Undecylsäure 301, 155—157°: 30.2 g, SZ. 280—281, ber. für Laurinsäure 280, Rückstand 1.8 g.

Spaltung von Dodecylen-(1)-ozonid.

90 g Dodecylen-(1) wurden in 250 ccm Pentan gelöst und bei —10° ozonisiert. Ausb. an Ozonid gef. 114 g, ber. 115.5 g.

Das Ozonid wurde in eine Suspension von 300 g Silberoxyd in 600 ccm 10-proz. Natronlauge bei 95° eingetropft. Nach 6-stdg. Rühren wurde mit 600 ccm konz. Salpetersäure bei 60° langsam versetzt und noch 1 Stde. bis zum Erkalten gerührt. Nach dem Ausschütteln mit Pentan und Trennung der Säuren von den nichtsauren Bestandteilen wurden erhalten:

4 g Unverseifbares, d. s. 4.5% d. Theorie. — 93 g Rohundecylsäure, d. s. 98% d. Th., ber. auf ungesetztes Dodecylen, SZ. 303, ber. 301.

88 g Säure ergaben bei der Rektifikation bei 7 mm:

80—152°: 5 g, SZ. 317, ber. für Decylsäure 326, 152—155°: 82 g, SZ. 299—300, ber. für Undecylsäure 301.

Der Vorlauf besteht also aus einem Gemisch von Decyl- und Undecylsäure. Mit Hilfe der Mischungsregel errechnet man eine Zusammensetzung aus 3.4 g C₁₀-Säure und 1.6 g C₁₁-Säure. Auch aus diesem Beispiel ersieht man, daß auch das Dodecylen-(1) mit geringen Mengen des isomeren Dodecylen-(2) vermischt war. Das Produkt wurde durch Spaltdestillation von

¹⁵⁾ Vergl. Stohmann u. Wilsing, Journ. prakt. Chem. [2] **32**, 88 [1885].

¹⁶⁾ Vergl. Krafft u. Stauffer, B. **15**, 1729 [1882].

Stearinsäuredodecylester nach Krafft hergestellt¹⁷⁾, durch längeres Erhitzen von Dodecylalkohol und Stearinsäure auf 230° und Spaltung des Esters bei 340–360° 600 mm.

Spaltung des Ölsäureozonides.

100 g reine Ölsäure (JZ. 108) wurden in 200 ccm Chloroform gelöst und bei –5° ozonisiert. Dauer 3 Stdn.; Ausb. 123 g Ozonid statt 117,6 g. Dicker Sirup, der noch Lösungsmittelhaltig war. Er wurde mit Äther verdünnt und diese Lösung bei 90° langsam in 1 l Wasser so eintropfen gelassen, daß der Äther und das Chloroform dabei abdestillierten. Hierauf wurden 400 g Silberoxyd zugesetzt und unter Rühren im Laufe von 1 Stde. 600 g 10-proz. Natronlauge zugegeben und noch 3 Stdn. gerührt. Nach dem Versetzen mit 600 g konz. Salpetersäure und 2-stdg. Rühren wurden die Säuren in Äther aufgenommen. Ausb. an Säuregemisch 117 g, d. s. 95,5% d. Theorie. 100 g Säure wurden aus einem Claisen-Kolben bei 3,6 mm destilliert:

100–130°: 42,5 g Pelargonsäure, SZ. 362 statt 354, Ausb. 93% d. Th.; 130–230°, Hauptfraktion: 48,0 g Azelainsäure, SZ. 575 statt 595, Ausb. 88% d. Th., Rückstand 8,0 g.

Spaltung eines Olefins im Gemisch mit einem gesättigten Kohlenwasserstoff.

200 g eines Olefin-Kohlenwasserstoff-Gemisches vom Siedebereich 260–280°, mittlerem Mol.-Gew. 212¹⁸⁾, d_{20} 0,7790 und einem Gehalt von 50% Olefinen wurden in 200 ccm Pentan gelöst und bei –15° ozonisiert. Das Ozonid, 223 g, wurde bei 90° in eine Suspension von 280 g Silberoxyd in 600 ccm 10-proz. Natronlauge gegeben. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 102 g Fettsäuren, SZ. 238, 104 g Kohlenwasserstoff, d_{20} 0,775.

In der gleichen Weise wurden Dehydratisierungsprodukte höhermolekularer Alkohole sowie Dechlorierungsprodukte von höhermolekularen Halogenalkylen, die hauptsächlich Olefine darstellten, mit Erfolg in Carbonsäuren gespalten. Darüber wird noch berichtet werden.

97. Friedrich Asinger: Verfahren zur Abspaltung von Halogenwasserstoff aus höhermolekularen Alkylhalogeniden ohne Verschiebung der Doppelbindung.

[Aus d. Hauptlaborat. der Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H., Leuna-Werke.]
(Eingegangen am 4. Mai 1942.)

Zur Ortsbestimmung eines Halogenatoms in einem einheitlichen höhermolekularen Alkylhalogenid geht man zweckmäßig so vor, daß man das Halogen durch Halogenwasserstoffabspaltung, welche nicht quantitativ, aber ohne Verschiebung der entstandenen Doppelbindung vor sich gehen muß, entfernt, wobei im allgemeinen zwei Olefine entstehen, durch deren

¹⁷⁾ B. 16, 3023 [1883]; 25, 2243 [1892]; vergl. a. Ida Welt, B. 30, 1493 [1897].

¹⁸⁾ Es handelt sich hier um ein Produkt der thermischen Crackung höhermolekularer Kohlenwasserstoffe.