

Zum Verlauf der Ozonisierung von Olefinen und der Ozonidspaltung. III¹⁾

Relative Ozonisierungsgeschwindigkeit verschiedener Olefine

Von A. GREINER

Mit 6 Abbildungen

Inhaltsübersicht

An einer Anzahl von Olefinen mit unterschiedlicher Kettenlänge wurde die Ozon-anlagerungsgeschwindigkeit bestimmt. Dabei konnte festgestellt werden, daß diese mit steigender Kettenlänge abnimmt, und zwar sowohl bei end- als auch bei mittelständiger Lage der Doppelbindung. Es zeigten sich ferner Unterschiede in der Anlagerungsgeschwindigkeit von end- und mittelständigen Olefinen. Bei Olefinen mit zwei Doppelbindungen im Molekül lagert die zweite Doppelbindung, die in konjugierter Stellung steht, wesentlich langsamer Ozon an als eine zweite Doppelbindung in isolierter Stellung. Durch Ozonidspaltung konnte nachgewiesen werden, daß Ozon bei konjugierter Doppelbindung zunächst nur an eine Doppelbindung anlagert, während isolierte Doppelbindungen gleichzeitig von Ozon angegriffen werden.

I. Literaturübersicht

Im Rahmen unserer Arbeiten über die Ozonisierung von Olefinen interessierte neben der Kinetik auch die Selektivität der Reaktion von Ozon mit ungesättigten Verbindungen. Schon HARRIES²⁾ berichtet über seine Beobachtung, daß konjugierte Doppelbindungen Ozon langsamer als isolierte Doppelbindungen anlagern. Später haben NOLLER³⁾ und JAKUBTSCHIK⁴⁾ diese Beobachtung bestätigt. Untersuchungen über eine Unterscheidung von Doppelbindungen verschiedener Stellung haben BRUS und PEYRESBLANQUES⁵⁾ angestellt. Die Arbeit basiert allerdings noch auf heute überholten Vorstellungen von HARRIES über die Bildung von Oxozoniden.

¹⁾ I. und II. Mitt. Z. physik. Chem., **215**, 92, 109 (1960).

²⁾ C. HARRIES, Ann. **374**, 288 (1910).

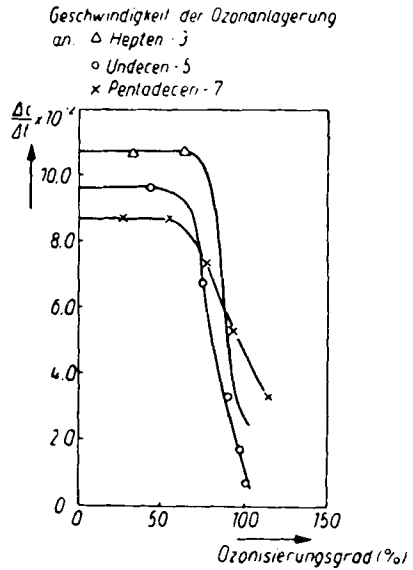
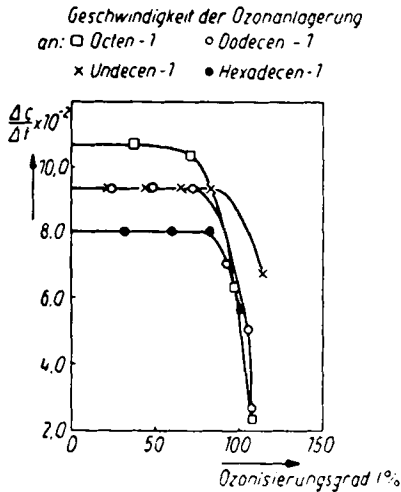
³⁾ C. R. NOLLER u. a., J. Amer. chem. Soc. **58**, 24 (1936).

⁴⁾ A. J. JAKUBTSCHIK u. a., J. allgem. Chem. **25**, 1473 (1955) [russ.] . . .

⁵⁾ G. BRUS u. J. PEYRESBLANQUES, C. R. Acad. Sci. Paris **190**, 501, 685 (1930).

II. Ozonisierungsgeschwindigkeit von Monoolefinen

1. Nachdem in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit⁶⁾ des Verfassers mit G. WAGNER über die Kinetik der Anlagerung von Ozon an Hand des Modells Dodecen-1 berichtet wurde, erschien es von Interesse, diese Untersuchungen auch auf andere Olefine auszudehnen. Es wurde zunächst eine ganze Reihe von endständigen Olefinen der Kettenlänge C_8-C_{18} untersucht. Ihre Darstellung erfolgte durch Stearinsäureester-spaltung nach KRAFFT⁷⁾ aus den entsprechenden Alkoholen bzw. durch GRIGNARD-Synthesen. Es wurden 10 mMol Olefin, gelöst in 50 ml besonders gereinigtem Tetrachlorkohlenstoff eingesetzt, auf $-20^\circ C$ abgekühlt und bei einer Strömungsgeschwindigkeit



keit des O_3/O_2 -Gemisches von 240 l/h ozonisiert (bei einem O_3 -Gehalt von 10 Gew.-%). Das bei der Reaktion nicht verbrauchte Ozon ist in einer nachgeschalteten Waschflasche mit KJ-Lösung in Abständen von 15 sec. titrimetrisch bestimmt worden.

Eine charakteristische Auswahl der so ermittelten Werte zeigt die Abb. 1.

Aus den Kurven geht hervor, daß die Anlagerungsgeschwindigkeit von Ozon an Olefine abhängig ist von der Kettenlänge, und zwar nimmt die Geschwindigkeit mit zunehmender Kettenlänge ab.

2. Der gleichen Untersuchung wurde eine Reihe von Olefinen mit mittelständiger Stellung der Doppelbindung unterworfen (Abb. 2).

⁶⁾ G. WAGNER u. A. GREINER, Z. physik. Chem., **215**, 92 (1960).

⁷⁾ B. KRAFFT, **16**, 3023 (1883).

Auch hier geht aus den Kurven eindeutig die Abhängigkeit der Ozonanlagerungsgeschwindigkeit von der Kettenlänge hervor. Beim Vergleich mit den entsprechenden Kurven der endständigen Olefine (Abb. 1) sieht man aber darüber hinaus, daß zwar die Anfangsgeschwindigkeiten der mittel- und endständigen Olefine der jeweiligen Kettenlänge gleich sind, daß aber bei den mittelständigen Olefinen die Geschwindigkeit am Ende der Reaktion früher abfällt als bei den endständigen.

III. Ozonisierung von Diolefinen

1. Einige Diolefine wurden ebenfalls in der gleichen Weise untersucht. Abb. 3 zeigt zwei charakteristische Kurven. Der Unterschied zwischen dem Olefin mit isolierter Stellung der Doppelbindung, dem Octadien-2,6 und dem Olefin mit konjugierter Stellung, Dodecadien-5,7 ist augenfällig. Die Geschwindigkeit fällt beim Dodecadien-5,7 schon nach 50proz. Absättigung rapide ab, d. h. schon die Anlagerungsgeschwindigkeit an die erste Doppelbindung weist auf die Lage der Doppelbindung bei den mittelständigen Olefinen hin. Beim Octadien-2,6 dagegen sind die Doppelbindungen räumlich weit

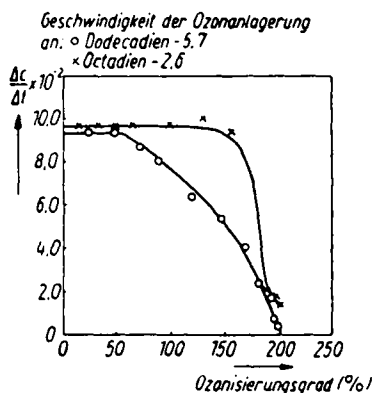


Abb. 3

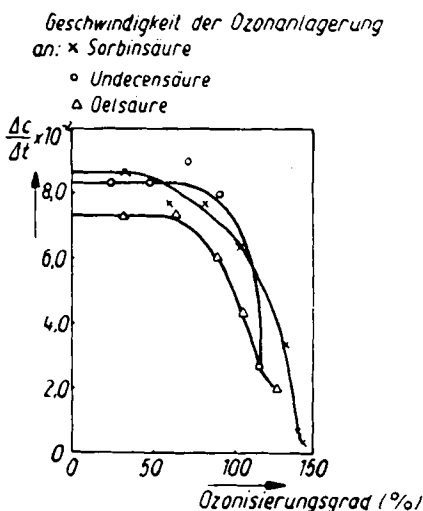


Abb. 4

genug voneinander entfernt, außerdem liegen sie beide in 2-Stellung vom Kettenende, so daß die Anlagerungsgeschwindigkeit außerordentlich groß ist.

2. Abb. 4 zeigt als Vergleich die Kurven der Ozonanlagerungsgeschwindigkeit einiger ungesättigter Fettsäuren. Undecen- und Ölsäure haben etwas geringere Anlagerungsgeschwindigkeiten als die entsprechenden Olefine. Gänzlich weicht dagegen die Sorbinsäure ab. Die Kurve entspricht den Olefinen mit konjugierten Doppelbindungen, bricht aber

schon bei einem Ozonisierungsgrad von 150% ab. Offensichtlich erlaubt hier die räumliche Anordnung in der relativ kurzen Kette keine weitere Anlagerung von Ozon.

3. Durch die unterschiedliche Anlagerungsgeschwindigkeit von Ozon an Diolefine angeregt, wurde die Frage untersucht, ob das Ozon bei der Einwirkung auf Diolefine eine Doppelbindung bevorzugt und sich nacheinander an die beiden Doppelbindungen anlagert oder ob beide Doppelbindungen gleichzeitig vom Ozon angegriffen werden.

Die Olefine wurden zu diesem Zweck nicht bis zur Absättigung ozonisiert, sondern nur zu 10, 30 und 50% der möglichen Ozonaufnahme. Danach wurden sie durch Erhitzen mit Wasser gespalten und die Spalt-

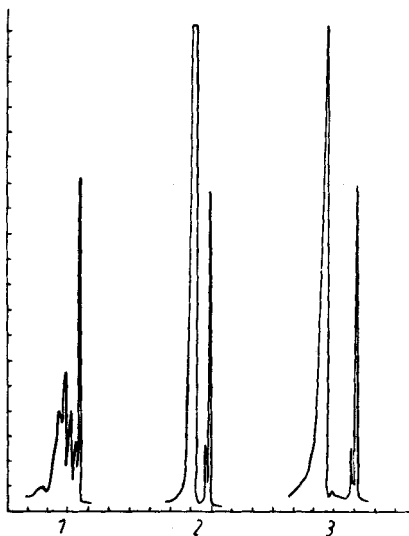


Abb. 5. 1 = Octadien-2,6, zu 30% ozonisiert, gespalten und verestert; 2 = Octadien-2,6; 3 = Capronsäureester

produkte papier- bzw. gaschromatographisch sowie durch Aufnahme der IR-Spektren untersucht. Dabei ergab die Ozonspaltung von Octadien-2,6 als Spaltprodukte Bernsteinsäure und Essigsäure, die papierchromatographisch identifiziert wurden. Bei der Ozonspaltung ohne Nachoxydation entstehen auch die entsprechenden Aldehyde, die hier aber nicht erfaßt wurden. Dagegen konnte keine Säure der Kettenlänge C_6 nachgewiesen werden, wie es eigentlich zu erwarten war. Abb. 5 zeigt Gaschromatogramme von Octadien-2,6, von einem Capronsäureester als Testsubstanz sowie von dem der Ozonspaltung unterworfenen Octadien. Gesättigte und ungesättigte Säuren werden

von dieser gaschromatographischen Säule nicht getrennt, so daß die zu erwartende ungesättigte Säure in der gleichen Entfernung wie die Capronsäure auftreten müßte.

Dagegen konnte bei der in gleicher Weise durchgeführten Ozonspaltung von Dodecadien-5,7 neben Valeriansäure eine ungesättigte Fettsäure nachgewiesen werden. Das Ultrarotspektrum einer thermisch gespaltenen Probe von Dodecadien-5,7, bei der überwiegend Aldehyde auftreten, brachte den Beweis für die Anwesenheit eines ungesättigten Aldehyds (Abb. 6). Die gleichen Ergebnisse wurden schon bei einem Ozonisierungsgrad von 10% erhalten.

Diese, sowie eine Reihe ähnlicher Versuche, erlauben die Schlußfolgerung, daß das Ozon ein Diolefin mit isoliert stehenden Doppelbindungen schon vom Beginn der Ozonisierung an beiden Doppelbindungen gleichzeitig angreift. Dagegen wird bei Olefinen mit konjugierter Stellung der Doppelbindung Ozon zunächst nur an eine Doppelbindung angelagert.

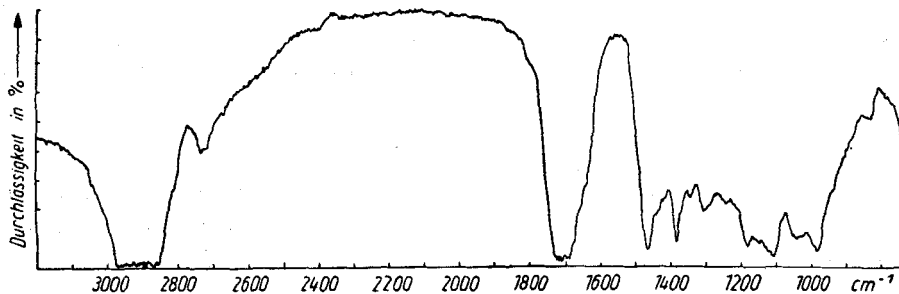


Abb. 6. IR-Spektrum von Dodecadien-5,7 nach thermischer Ozonspaltung. Die Banden bei 2730 cm^{-1} und 1715 cm^{-1} sprechen für einen Aldehyd, wobei die ausgesprochen starke Schulter nach rot durch einen Anteil von α, β -ungesättigtem Aldehyd hervorgerufen wird

IV. Zusammenfassung

1. Die Geschwindigkeit der Ozonanlagerung an Monoolefine — sowohl end- als auch mittelständiger — nimmt mit steigender Kettenlänge ab.
2. Die Ozonisierungsgeschwindigkeiten von end- und mittelständigen Olefinen unterscheiden sich voneinander. Bei mittelständigen Olefinen verläuft die Ozonisierung langsamer als bei endständigen.
3. Bei den Diolefinen hängt die Ozonisierungsgeschwindigkeit ebenfalls von der Lage der Doppelbindung ab. Bei konjugiert stehenden Doppelbindungen ist die Anlagerungsgeschwindigkeit wesentlich geringer als bei isolierten Doppelbindungen.
4. Durch Ozonspaltung wurde nachgewiesen, daß bei der Ozonisierung von Diolefinen das Ozon bei isoliert liegenden Doppelbindungen beide Doppelbindungen gleichzeitig angreift, dagegen bei konjugierten Doppelbindungen zunächst nur eine.

V. Experimenteller Teil

1. Octadien-2,6

Octadien-2,6 wurde aus Crotylbromid über Magnesiumspäne hergestellt. Kp. $113\text{--}114^\circ$, gaschromatographisch rein.

2. Dodecadien-5,7

Zur Darstellung des Dodecadiens-5,7 wurde Capronsäuremethylester einer Acyloinkondensation unterworfen. Man gelangt so zum Capronoin, das zum Diol reduziert und schließlich mit Stearinsäure verestert und thermisch gespalten wird.

Kp.₁₁ 98–101°, gaschromatographisch rein.

3. Hepten-3

Hepten-3 wird aus Buttersäure gewonnen, die man bei einer Temperatur von 420° durch eine mit Mn-Katalysator gefüllte Säule tropfen läßt. Das erhaltene symmetrische Keton wird mit Natrium reduziert, der Alkohol anschließend über den Stearinsäureester dehydratisiert.

Kp.: 96 °C, gaschromatographisch rein.

Meiner Mitarbeiterin, Frau M. HERBST, möchte ich für die geschickte und zuverlässige Hilfe bei der Durchführung der Versuche herzlichst danken, Herrn Dipl.-Ing. G. KRETZSCHMAR für die Aufnahme und Auswertung der IR-Spektren.

*Berlin-Adlershof, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Forschungsgemeinschaft, Institut für Fettchemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. November 1960.