

Zum Verlauf der Ozonisierung von Olefinen und der Ozonidspaltung. V¹⁾

Das Auftreten von Kohlenwasserstoffen bei der Spaltung von Ozoniden

Von A. GREINER und U. MÜLLER

Mit 5 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. H. Bertsch zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Im Verlauf der Spaltung von Ozoniden geradkettiger Monoolefine konnte das Auftreten von Kohlenwasserstoffen neben den zu erwartenden Aldehyden und Säuren festgestellt werden. Diese Kohlenwasserstoffe haben eine um 2 C-Atome kürzere Kette als das Ausgangsolefin. Der Bildungsmechanismus dieser Kohlenwasserstoffe wird diskutiert.

I. Einleitung

Der exakte Nachweis der Lage der Doppelbindung in geradkettigen Olefinen macht auch heute noch erhebliche Schwierigkeiten, insbesondere dann, wenn es sich um eine quantitative Gehaltsbestimmung der einzelnen Bindungsisomeren handelt. Die UR-Spektrographie gestattet zwar eine quantitative Bestimmung der Doppelbindung in 1,2-Stellung, bei innenständiger Lage der Doppelbindung müssen aber andere Methoden herangezogen werden.

Die Kapillargaschromatographie wird hier einzusetzen sein, aber bei längerkettigen Olefinen findet auch diese Methode ihre Grenze. Es wird daher auch heute noch die Ozonspaltung für den Nachweis der Lage einer Doppelbindung herangezogen. Dabei erhebt sich immer wieder die Frage nach der Genauigkeit dieser chemischen Methode. Wir haben daher alle bei der Ozonspaltung auftretenden Spaltprodukte quantitativ bestimmt — worüber an anderer Stelle berichtet werden soll — und konnten dabei das Auftreten von Kohlenwasserstoffen beobachten, die offensichtlich durch weitere Reaktionen der Ozonspaltprodukte entstanden sind.

¹⁾ I. u. II. Mitt.: Z. phys. Chem. **215**, 92, 109 (1960); III. u. IV. Mitt.: J. prakt. Chem. [4] **13**, 99 (1961).

II. Nachweis und Bestimmung der Kohlenwasserstoffe

Bei der Ozonspaltung von Dodecen-1 sind als Spaltprodukte Form-
aldehyd und Ameisensäure sowie Undecanal und Undecansäure zu
erwarten. Voraussetzung ist dabei, daß die Doppelbindung nur in α -
Stellung vorliegt, daß also bei der Darstellung des Olefins keine Iso-

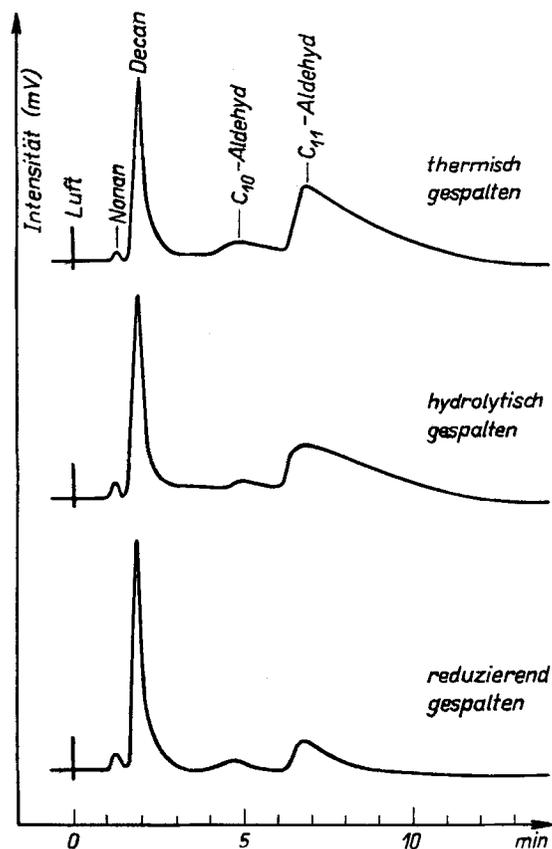


Abb. 1. Spaltprodukte von Dodecen-1-ozonid

Menge Decanal auftritt, ein Zeichen, daß etwas Dodecen-2 im Aus-
gangsolefin enthalten ist. Die entsprechenden Säuren werden in dieser
gaschromatographischen Säule nicht mehr angezeigt, konnten aber nach
der Veresterung im gleichen Mengenverhältnis $C_{11}:C_{10}$ wie die Aldehyde
nachgewiesen werden.

Aus dem Gaschromatogramm ist ferner ersichtlich, daß neben den
Aldehyden noch zwei weitere Substanzen enthalten sind. Vergleichs-

merisierung eingetreten
ist. Wir haben unsere
Olefine nach der Methode
der KRAFFTSchen Ester-
spaltung²⁾ hergestellt.
Die UR-spektrographi-
schen Untersuchungen
dieser endständigen Mo-
noolefine verschiedener
Kettenlänge haben ge-
zeigt, daß mit einem Ge-
halt von etwa 3% nicht
 α -ständigen Isomeren ge-
rechnet werden muß. Die
gaschromatographische
Bestimmung der Ozon-
spaltprodukte dieser Ole-
fine zeigt, daß es sich bei
diesen Isomeren vorwie-
gend um 2-Olefine han-
delt. Die Abb. 1 zeigt ein
Gaschromatogramm der
Spaltprodukte des Dode-
cen-1-ozonid. Es ist dar-
aus zu ersehen, daß neben
dem zu erwartenden Un-
decanal noch eine geringe

²⁾ F. KRAFFT, Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 3023 (1883).

chromatogramme haben gezeigt, daß es sich um Kohlenwasserstoffe der Kettenlänge C_{10} und C_9 handelt, wobei der Hauptanteil C_{10} ist. Eine gaschromatographische Unterscheidung gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe gleicher Kettenlänge gestattet diese Säulenfüllung nicht. Wir haben die Spaltprodukte durch fraktionierte Destillation an einer Drehbandkolonne aufgetrennt und eine Fraktion des Siedebereiches $64-68^{\circ}_{(17\text{mm})}$ erhalten, deren Menge etwa 13% des gesamten Spaltproduktes ausmacht. Diese Fraktion zeigt im Gaschromatogramm (Abb. 2) C_{10} -Kohlenwasserstoff und in Spuren C_9 . Die Substanz weist keinerlei Sauerstoff-Funktion auf. Die Fraktion hat eine JZ von 4,4, die auf einen Anteil von 2,4% Olefin gleicher Kettenlänge hinweist. Die mikroanalytische C- und H-Bestimmung hat folgende Werte ergeben:

C gef. 84,53%
H gef. 15,66%.

Aus den ermittelten Daten kann man schließen, daß bei der Ozonspaltung von Dodecen-1-ozonid Decan und Decen entsteht. Das im Gaschromatogramm aufgetretene Nonan bzw. Nonen ist offensichtlich das entsprechende Spaltprodukt des geringen Anteils Dodecen-2-ozonid.

Um festzustellen, ob das Auftreten von Kohlenwasserstoffen generell bei der Ozonspaltung von Monoolefinen zu beobachten ist, sind auch Octen-1 und Hexadecen-1 herangezogen worden. Abb. 3 und 4 zeigen die Gaschromatogramme der Spaltprodukte beider Ozonide, aus denen zu ersehen ist, daß auch hier Kohlenwasserstoffe mit einer um zwei C-Atome kürzeren Kette als das Ausgangsolefin entstehen. Das Auftreten des um ein weiteres C-Atom kürzeren Kohlenwasserstoffes erklärt sich wie beim Dodecen aus dem Anteil an Bindungsisomeren.

Die aus den Spaltprodukten des Octen-1- und Hexadecen-1-ozonids herausgeschnittenen Kohlenwasserstoff-Fractionen haben folgende Ana-

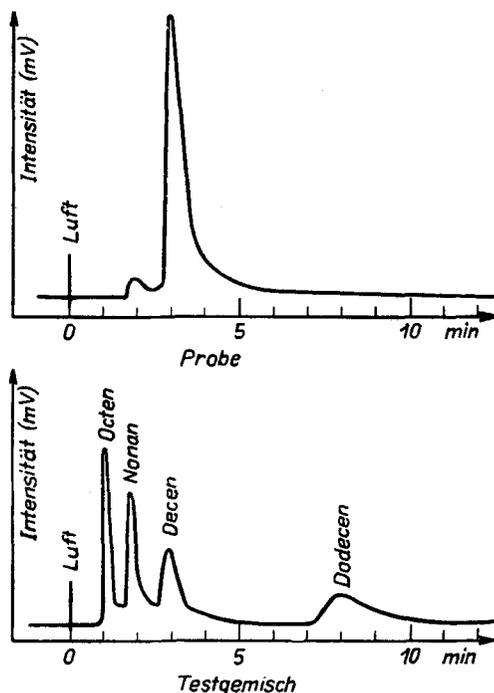


Abb. 2. Kohlenwasserstoff-Fraktion der Spaltprodukte des Dodecen-1-ozonids

lysensdaten ergeben:

	Sp.	% C=C	C gef.	H gef.
C ₆ -KW (Spuren C ₅)	65—69°	3,3	82,30%	15,16%
C ₄ -KW (Spuren C ₁₃)	125—126° (16 mm)	4,2	82,24%	15,46%

Es blieb nun noch zu prüfen, ob das Auftreten der Kohlenwasserstoffe von der Art der Aufspaltung der Ozonide abhängig ist. Wir haben

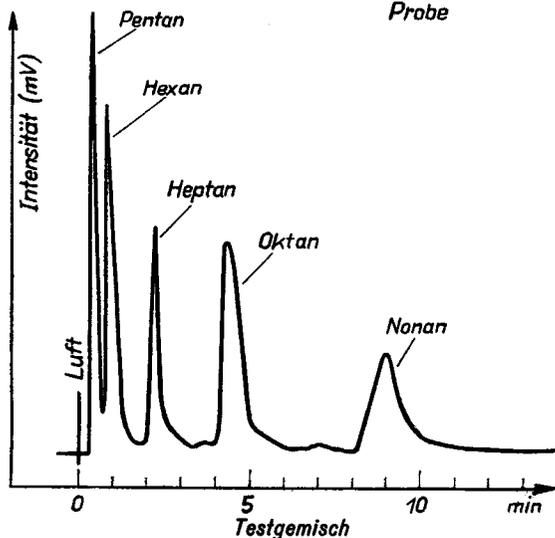
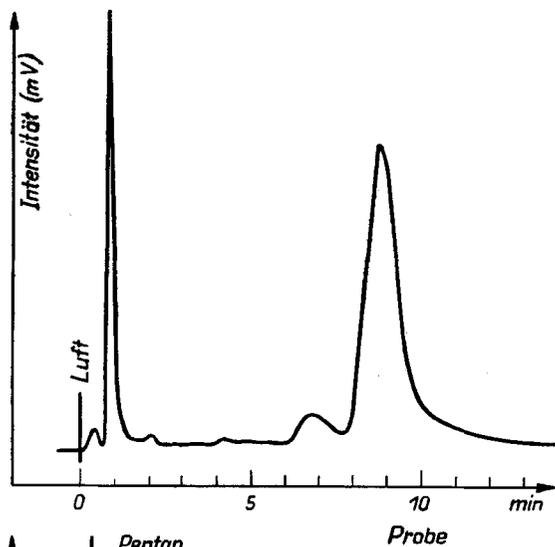


Abb. 3. Spaltprodukte des Octen-1-ozonids in Nonan als Lösungsmittel

die Spaltung auf verschiedenen Wegen durchgeführt und die Spaltprodukte gaschromatographisch untersucht. Die Abb. 1 bringt die Gaschromatogramme der Spaltung von Dodecen-1-ozonid (mit etwa 3% Dodecen-2-ozonid) auf thermischem, hydrolytischem und reduktivem Wege. Bei allen Spaltungsarten treten die beiden Kohlenwasserstoffpeaks auf und man kann daher berechtigt feststellen, daß das Auftreten von Kohlenwasserstoffen mit einer um zwei C-Atome kürzeren Kette als das Ausgangsolefin eine bei der Ozonspaltung von Olefinen allgemein verlaufende Reaktion anzeigt. Der Anteil von 10–15% an den Gesamtspaltprodukten bedingt, daß man diese Reaktion bei Ozonspaltungen berücksichtigen muß.

Wir haben auch die oxydative Spaltung in

den Kreis unserer Untersuchungen mit einbezogen. Bei dieser Spaltungsart werden die entstehenden Aldehyde sofort weiteroxydiert. Interessanterweise treten hier neben den Säuren keine Kohlenwasserstoffe auf. Der Anteil an neutralen Produkten ist außerordentlich gering und besteht aus nicht destillierbaren Verbindungen, in denen gaschromatographisch keine Kohlenwasserstoffe nachweisbar sind.

Auch bei der thermischen Spaltung von Dodecen-1-ozonid in Dimethylformamid als Lösungsmittel, das wegen seines hohen Siedepunktes und seiner Wasserlöslichkeit für Ozonidspaltungen gewählt worden ist, sind keine Kohlenwasserstoffe nachgewiesen worden.

Diese Befunde führen zu der Annahme, daß die nachgewiesenen Kohlenwasserstoffe durch Abbau des bei der Spaltung entstehenden Aldehyds gebildet werden. Trifft diese Annahme zu, so müßte auch ein zugesetzter Aldehyd mit unterschiedlicher Kettenlänge bei der Ozonidspaltung angegriffen werden. Wir haben einige Versuche in dieser Richtung durchgeführt, indem wir Dodecen-1-ozonid mit Octanal im Verhältnis 2:1 gemischt, ohne Lösungsmittel der thermischen Spaltung unterworfen haben. Die Spaltprodukte sind anschließend gaschromatographisch bestimmt worden. Abb. 5 zeigt das Gaschromatogramm, das einmal die üblichen Spaltprodukte des Dodecens analog Abb. 1 zeigt, zum anderen aber auch einen kleinen Peak eines kürzerkettigen Kohlenwasserstoffes,

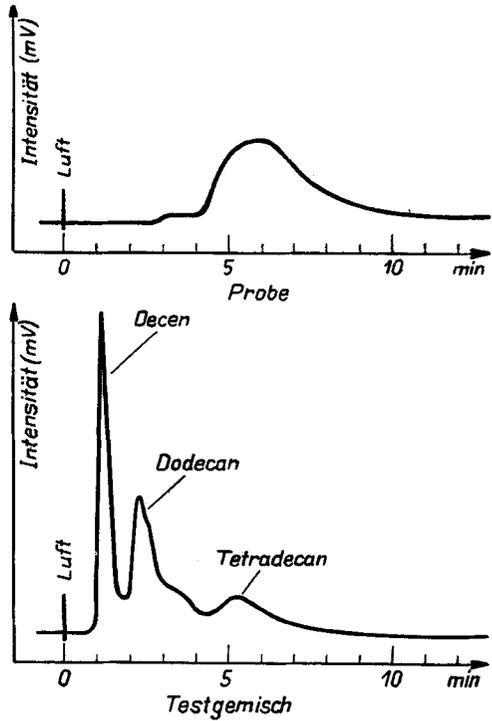


Abb. 4. Kohlenwasserstoff-Fraktion der Spaltprodukte von Hexadecen-1-ozonid

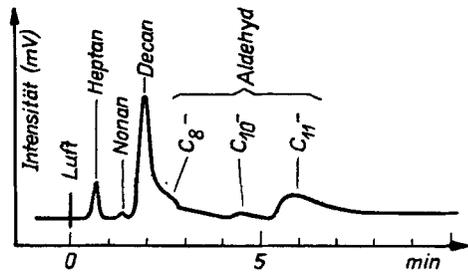


Abb. 5. Spaltung von Dodecen-1-ozonid in Anwesenheit von Octanal

der durch ein Vergleichschromatogramm als ein C₇-Kohlenwasserstoff identifiziert werden konnte. (Die unterschiedlichen Retentionsgeschwindigkeiten zu den übrigen Abbildungen beruhen auf einem Wechsel der Säulenfüllung.)

Da dieser Versuch wiederholt das gleiche Ergebnis lieferte, glauben wir daraus schließen zu können, daß der C₇-Kohlenwasserstoff auf dem gleichen Weg entstanden ist wie die von uns bei der Spaltung von Ozoniden gefundenen Kohlenwasserstoffe. Bei diesem Abbau des Aldehyds muß das abgespaltene C-Atom in Form von CO auftreten. Wir haben daher bei verschiedenen Spaltversuchen die entstehenden Gase aufgefangen und in einer Orsatapparatur analysiert. Man findet dabei CO, CO₂, H₂ und O₂ in je nach Spaltungsart wechselnden Mengen. Z. B. ergibt die thermische Spaltung von 10 g Dodecen-1-ozonid

$$3,5 \text{ ml CO}_2 \quad 33,0 \text{ ml CO} \quad 8,5 \text{ ml H}_2 \quad 16,0 \text{ ml O}_2.$$

Berechnet man den C-Gehalt der Spaltgase auf eingesetzten C-Gehalt des Ozonids, so treten 0,29% des Kohlenstoffs als CO auf. Selbstverständlich kann dieses auch aus dem oxydativem Abbau der Ameisensäure und des Formaldehyds herrühren, die als kurzkettige Spaltprodukte entstehen.

In den Spaltprodukten einiger Versuche mit Dodecen-1-ozonid haben wir eine nichtdestillierbare Substanz beobachtet. Da sie nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, ist sie aus verschiedenen Versuchsproben isoliert worden. Nach mehrfacher Kristallisation haben wir die Substanz als Eicosan identifiziert.

Es hat folgende Konstanten:

	gefunden:	Eicosan ³⁾
Fp.	35—36°	36,6°
n _D ²⁰	1,4234	1,4230
MG (Rast)	265	282,6

III. Diskussion der Versuchsergebnisse

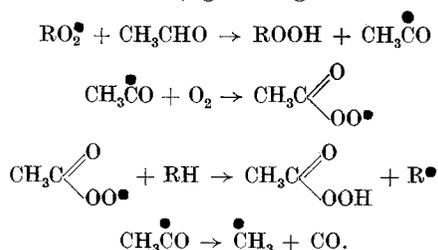
Das Auftreten von Kohlenwasserstoffen bei der Spaltung von Ozoniden ist bisher nur von STOLL und ROUVÉ⁴⁾ erwähnt worden, die Octan als Nebenprodukt bei der hydrierenden Ozonspaltung von Brassidyl- und Erucylacetat erhielten. Sie führen dies auf die Spaltung polymerer Ozonide zurück. Da wir nachgewiesen haben, daß Kohlenwasserstoffe mit einer um zwei C-Atome kürzeren Kette allgemein bei der thermischen,

³⁾ A. A. SCHAEFER u. a., J. Amer. chem. Soc. **77**, 2017 (1955).

⁴⁾ M. STOLL u. A. ROUVÉ, Helv. chim. Acta **27**, 950 (1944).

hydrolytischen und reduktiven Spaltung von monomeren Ozoniden geradkettiger Monoolefine auftreten, muß ein anderer Reaktionsverlauf angenommen werden.

Aus den Arbeiten von SEMJONOW und Mitarbeitern⁵⁾ ist der Radikalkettenmechanismus der Oxydation von Kohlenwasserstoffen bekannt. In verschiedenen Arbeiten seiner Mitarbeiter⁶⁾ ist nachgewiesen worden, daß im Verlaufe der Oxydation von Kohlenwasserstoffen Aldehyde auftreten, die Radikale bilden können, indem der bindungsschwache Wasserstoff an der CHO-Gruppe abgerissen wird. Das Aldehydradikal kann entweder durch Anlagerung von Sauerstoff Persäure bilden oder durch CO-Abspaltung Alkyllradikale, die sich auf verschiedenen Wegen stabilisieren können. JENIKOLOPJAN⁷⁾ gibt folgende Reaktionsfolge an:



Für den thermischen Zerfall von Aldehyden in Kohlenwasserstoffe und CO, der durch Radikalbildner beschleunigt wird, gibt es in der Literatur eine Reihe von Beispielen⁸⁾. Wenn Aldehyde bei höheren Temperaturen und geringer Sauerstoffkonzentration der Autoxydation unterworfen werden, so tritt die Decarbonylierung in Konkurrenz zur Autoxydationsreaktion. Besonders leicht verläuft diese Reaktion naturgemäß bei Aldehyden mit verzweigter Kette. So zerfällt Phenylisopentanal bei 130° nach 5stündigem Erhitzen unter Rückfluß bei Anwesenheit von Peroxyd zu 90% in CO und Butylbenzol⁹⁾.

Bei der Spaltung von Ozoniden tritt eine Vielzahl peroxydischer Zwischenprodukte auf, die Radikalreaktionen auslösen können. Es ist daher mit Sicherheit anzunehmen, daß die thermische Spaltung von Ozoniden über Radikale verläuft. Der Temperaturbereich — 100 bis 150 °C — begünstigt den Kettencharakter der Reaktion. Ein Beweis für

⁵⁾ N. N. SEMJONOW, Einige Probleme der chemischen Kinetik und Reaktionsfähigkeit, Akad. Verlag 1961.

⁶⁾ S. S. POLJAK u. W. J. STERN, J. phys. Chem. [russ] **27**, 341, 631, 950 (1953); Ber. Akad. Wiss. UdSSR **95**, 1231 (1954).

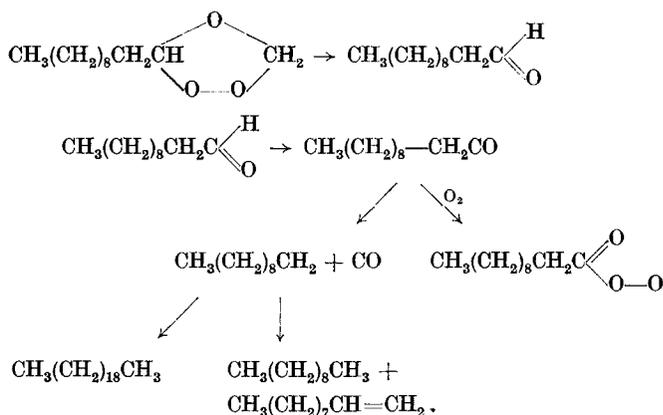
⁷⁾ M. B. NEJMANN, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. techn. Wiss. 408 (1956); N.S. JENIKOLOPJAN, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **119**, 520 (1958).

⁸⁾ CH. WALLING, Free Radicals in Solution, John Wiley & Sons, New York.

⁹⁾ S. WINSTEIN u. F. H. SEIBOLD jr., J. Amer. chem. Soc. **69**, 2916 (1947).

die Richtigkeit dieser Annahme ist die Tatsache, daß BRINER¹⁰⁾ durch UR-Spektroskopie die Bildung von Benzoeperensäure bei der Spaltung von Stilben-ozoniden nachweisen konnte. Wir haben ebenfalls an Hand der UR-Spektren das Auftreten von Persäure im Verlauf der Spaltung von Ozoniden beobachtet.

Wir sind daher zu dem Schluß gekommen, daß die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der Spaltung von Ozoniden auf den Abbau des Aldehyds zurückzuführen und darüber hinaus ein Beweis für den Radikalcharakter der Spaltreaktion ist. Es wird von uns folgender Weg angenommen:



Das Alkylradikal kann sich auch durch Rekombination unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes der Kettenlänge C₂₀ stabilisieren. Damit ist das Auftreten von Eicosan im Spaltprodukt des Dodecen-1-ozonids zu erklären. Die Ergebnisse der Versuche, in denen auch der zugesetzte Aldehyd decarboxyliert wird, haben unsere Schlußfolgerung bestätigt. Dieser Befund zeigt darüber hinaus, daß die Decarboxylierung nicht auf den Abbau von peroxydischen Zwischenprodukten zurückzuführen ist.

Da bei oxydativer Spaltung der Ozonide keine Kohlenwasserstoffe auftreten, muß man annehmen, daß durch die Reaktionsbedingungen (alkalische Ag₂O-Suspension) der Abbau des Aldehydradikals verhindert wird und die Reaktion vollständig in Richtung auf die Persäurebildung verläuft. Durch Reaktion der Persäureradikale mit Aldehyd entstehen dann Carbonsäuren.

Die Analyse der gasförmigen Spaltprodukte stimmt mit dem vorgeschlagenen Reaktionsverlauf überein.

¹⁰⁾ E. BRINER, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **243**, 630 (1956).

IV. Beschreibung der Versuche

Dodecen-1 wird durch Veresterung von primärem Dodecanol mit Stearinsäure und anschließender Esterspaltung bei 300° unter vermindertem Druck gewonnen²⁾.

Siedepunkt: 92,0—93,0₍₁₃₎ °C JZ: 151 $n_D^{20} = 1,4308$.

Gaschromatogramm: C₁₂-KW, einheitlicher Peak.

UR: 3% nicht endständiges Olefin, keine funktionellen Gruppen.

Dodecen-1-ozonid wird durch Einleiten eines O₃/O₂-Gemisches bei -20 °C in eine Lösung von 10 g Dodecen-1 in 100 g besonders gereinigten Tetrachlorkohlenstoffs dargestellt. Der Endpunkt der Ozonisierung wird durch Blaufärbung des Tetras angezeigt. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum bei +20 °C abdestilliert. Das Rohozonid wird durch Umkristallisieren in Aceton bei -20 °C gereinigt.

Octen-1- und Hexadecen-1-ozonid sind analog dargestellt worden. Hexadecen-1 muß bei 0° ozonisiert werden, da sonst die Fritte für die Ozoneinfuhr durch auskristallisierendes Ozonid verstopft wird. Octen-1-ozonid wird durch Destillation gereinigt.

Die thermische Spaltung wird in einem kleinen Reaktor vorgenommen, dessen Mantel mit Hilfe eines Thermostaten beheizt werden kann. Unter entsprechenden Schutzvorrichtungen werden 10 g reines Dodecen-1-ozonid eingesetzt. Bei 75° beginnt die exotherme Zersetzung des Ozonids. Nach Beendigung des spontanen Zerfalls wird noch eine Stunde weiter erwärmt.

Die hydrolytische Spaltung wird durch einfaches Kochen des Ozonids mit Wasser unter Rückfluß durchgeführt.

Die reduktive Spaltung erfolgt an RANEY-Nickel in Heptanlösung. Das Heptan hat im Gaschromatogramm einen einheitlichen Peak. An 5 g RANEY-Nickel werden 10 g Ozonid in 20 g Heptan unter langsamem Erwärmen auf 70° und ständigem Rühren gespalten.

Die oxydative Spaltung wird nach Angaben von ASINGER¹¹⁾ in alkalischer Ag₂O-Suspension durchgeführt.

Herrn Dr. F. FALK danken wir für die gaschromatographischen Bestimmungen, Herrn Dr. G. KRETZSCHMAR für die UR-spektrographischen Untersuchungen.

¹¹⁾ F. ASINGER, Chem. Ber. **75**, 656 (1942).

Berlin-Adlershof, Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Forschungsgemeinschaft der naturwissenschaftlichen, technischen und medizinischen Institute.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. August 1961.