

Zum Verlauf der Ozonisierung von Olefinen und der Ozonidspaltung. VII¹⁾

Zur Lagebestimmung olefinischer Doppelbindungen durch Ozonspaltung

VON ANNELIESE GREINER

Inhaltsübersicht

Die Ozonspaltung mit anschließender gaschromatographischer Untersuchung der Spaltprodukte wird auf ihre Genauigkeit bei der Lagebestimmung olefinischer Doppelbindungen des Kettenlängenbereichs von C_8 — C_{16} untersucht. Die Resultate werden mit den infrarotspektrographischen Bestimmungen der end- und innenständigen Doppelbindungen verglichen.

Einleitung

Für die Bestimmung der Lage olefinischer Doppelbindungen in dem Kettenlängenbereich C_8 — C_{16} ist man auf rein chemische Methoden angewiesen. Die Infrarotspektrographie gestattet nur die Unterscheidung end- und innenständiger Kohlenstoffdoppelbindungen, eine gaschromatographische Auftrennung bindungsisomerer Olefine ist bisher nur an kürzerkettigen Olefinen bis C_8 beschrieben worden²⁾. Von den chemischen Methoden kommen vorwiegend die Ozonspaltung sowie die Spaltung mit $KMnO_4$ und mit Persäuren in Betracht.

Die Ozonspaltung wird schon seit langem zur Bestimmung von Doppelbindungen eingesetzt, aber erst die modernen Methoden zur Analytik der Spaltprodukte erlauben eine Anwendung auch in quantitativer Hinsicht. Von F. ASINGER³⁾ stammt das bekannteste Verfahren zur quantitativen oxydativen Aufspaltung von Ozoniden höhermolekularer Olefine. In einer neueren Arbeit⁴⁾ hat der Autor diese Methode durch die gaschromatographische Bestimmung der bei der oxydativen Ozonspaltung entstehenden Fettsäuren modifiziert. Der Autor gibt an, daß Versuchsergebnisse am Beispiel der n-Undecene auf einen Umfang des oxydativen Abbaus bei dieser Methode

¹⁾ VI. Mitt. Z. physik. Chem., im Druck. V. Mitt. diese Zeitschrift [4], **15**, 313 (1962).

²⁾ E. BENDEL, M. KERN, R. JANNSEN u. G. STEFFAN, Angew. Chem. **74**, 905 (1962).

³⁾ F. ASINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 656 (1942).

⁴⁾ F. ASINGER, B. FELL u. G. COLLIN, Chem. Ber. **96**, 716 (1963).

von 1% oder weniger hindeuten. Auch durch etwaige Überozonisierung sei eine Verfälschung der Analysenergebnisse nicht zu befürchten. In der Arbeit werden Beispiele der Auftrennung von Carbonsäuremethylestern auf gaschromatographischem Wege in einer Tabelle aufgeführt, aus der hervorgeht, daß der Fehler dieser Bestimmungen bis zu 20% beträgt, der bei der Berechnung der Ozonspaltprodukte berücksichtigt wird.

Neben der oxydativen Aufarbeitung der Spaltprodukte wird sehr verbreitet die Spaltung unter reduzierenden Bedingungen angewandt, die zur Bildung von Aldehyden führt. PRIVETT und NICKELL⁵⁾ reduzieren die Ozonide bei 0° unter einem Wasserstoffstrom mittels LINDLAR-Katalysator zu Aldehyden, die dann gaschromatographisch identifiziert werden. Die Verfasser stellen auf Grund ihrer Ergebnisse fest, daß sowohl die Ozonisierung als auch die Reduktion ohne Nebenreaktionen verlaufen.

Eine reduktive Ozonidspaltung empfehlen auch ZIMMERMANN, HAUTHAL und SCHRÖDL⁶⁾. Die Autoren reduzieren die Ozonide mit LiAlH_4 zu Alkoholen und trennen deren 3,5-Dinitrobenzoyl ester papierchromatographisch. Diese Methode sei nach Angaben der Autoren zur Ermittlung der Doppelbindungsverteilung in flüssigen Olefinfraktionen geeignet und gestatte halbquantitative Aussagen, vornehmlich bei geradkettigen Olefinfraktionen.

Mit saurer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung führt CH. BISCHOFF⁷⁾ die Spaltung von Ozoniden des Kogasins durch, kommt allerdings zu der Schlußfolgerung, daß bei der Ozonisierung eine Verschiebung der Doppelbindung eintritt.

Die Ozonspaltung wird darüber hinaus sehr häufig zur Bestimmung der Lage von Doppelbindungen in ungesättigten Fettsäuren angewandt⁸⁾.

P. HAVERKAMP-BEGEMANN und J. G. KEPPLER⁹⁾ haben eine vergleichende Untersuchung zur Bestimmung der Lage der Doppelbindung in einfach ungesättigten Verbindungen einmal mit Hilfe einer oxydativen Ozonspaltung nach ASINGER³⁾ zum anderen unter Verwendung von KMnO_4 in Eisessig angestellt und geben der Ozonspaltung wegen des höheren Anteils an gebildeten Mono- und Dicarbonsäuren den Vorzug.

Eine Methode zum Nachweis olefinischer Doppelbindungen mit einer verdünnten alkalischen Lösung von NaJO_4 , die katalytische Mengen von KMnO_4 enthält, ist von R. U. LEMIEUX und E. v. RUDLOFF¹⁰⁾ ausgearbeitet

⁵⁾ O. S. PRIVETT u. CH. NICKELL, J. Amer. Oil Chem. Soc. **39**, 414 (1962).

⁶⁾ G. ZIMMERMANN, H. G. HAUTHAL u. H. SCHRÖDL, Z. Chem. **2**, 277 (1962).

⁷⁾ CH. BISCHOFF, Mber. dtsh. Akad. Wiss. Berlin **3**, 674 (1961).

⁸⁾ E. KLENCK u. W. BONGARD, Hoppe-Seylers, Z. physiol. Chem. **290**, 181 (1952); F. L. BENTON, A. A. KLISS u. H. J. HARWOOD, J. Amer. Oil. Chem. Soc. **36**, 457 (1959).

⁹⁾ P. HAVERKAMP-BEGEMANN u. J. G. KEPPLER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **69**, 439 (1950); **76**, 49 (1957).

¹⁰⁾ R. U. LEMIEUX u. E. v. RUDLOFF, Canad. J. Chem. **33**, 1701 (1955).

worden. Sie wird angewendet bei ungesättigten Fettsäuren sowie endständigen Olefinen¹¹⁾. E. v. RUDLOFF übernimmt in einer späteren Arbeit¹²⁾ die chromatographische Nachweismethode der Spaltprodukte von HAVERKAMP-BEGEMANN und findet, daß die von den niederländischen Autoren für die Spaltung mit KMnO_4 in Eisessig angegebenen 5–8% Nebenprodukte bei Anwendung seiner KJO_4 — KMnO_4 -Methodik nicht auftreten. Der Fehler der Methode wird mit $\pm 2\%$ angegeben.

Wir führten selbst einige Bestimmungen nach dieser Methode an Undecen-1 durch und stellten fest, daß der größte Teil des Undecen-1 von dem verwendeten Reagens (mit Pyridin) nicht angegriffen wird und nur ganz geringe Mengen von Decylaldehyd entstehen.

Auf Grund der widersprüchlichen Ergebnisse, die bei den verschiedenen Ozonspaltungsmethoden erzielt worden sind, erschien es uns angebracht, die bei der Ozonspaltung von geradkettigen Monoolefinen auftretenden Spaltprodukte einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen. Es sollte geklärt werden, ob es gestattet ist, aus den auftretenden Spaltprodukten auf die Lage der Doppelbindung im Molekül zu schließen. Dabei wurden die verschiedensten Spaltungsverfahren für Ozonide herangezogen und der Versuch gemacht, ein möglichst einfaches Verfahren als Bestimmungsmethode auszuwählen.

Experimenteller Teil

Die eingesetzten Olefine haben wir aus den entsprechenden Alkoholen durch Veresterung mit Stearinsäure und anschließende thermische Esterspaltung oder durch Dehydratisierung über Al_2O_3 erhalten.

| | Kp. | n_D^{20} | theor. | JZ | theor. |
|-------------|---------------------------|------------|--------|-------|--------|
| Octen-1 | 120,5 | 1,4090 | 1,4091 | 225,0 | 226 |
| Dodecen-1 | 90,5—91,0 _{12mm} | 1,4300 | 1,4301 | 151,2 | 251 |
| Hexadecen-1 | 153—154,5 _{12mm} | 1,4408 | 1,4409 | 110,6 | 113 |

Alle Substanzen ergaben im Gaschromatogramm nur einen Peak, im Dodecen zeigte eine kleine Schulter Spuren von Dodecan an. Die Olefine wurden an einem Infrarotspektrographen der Firma Zeiss (UR 10) auf ihren Gehalt an Doppelbindungen untersucht. Die quantitative Untersuchung mittel- und endständiger Doppelbindungen ist mit großer Genauigkeit möglich. Analysenbanden sind hierbei die CH -Deformationsschwingungen vom WAGGING-Typ, für α -Olefine (unverzweigt) bei 920 und 995 cm^{-1} und für mittelständige trans-Olefine bei 975 cm^{-1} . Diese Adsorptionsbanden bleiben vom restlichen Molekülteil

¹¹⁾ R. v. RUDLOFF, *Paint Ind. Mag.* **71**, 8 (1956).

¹²⁾ E. v. RUDLOFF, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **33**, 126 (1956).

praktisch *unbeeinflusst*, so daß sich mit nur einer Eichkurve Olefine verschiedener Molekulargewichte bestimmen lassen.

Die Ozonisierung erfolgte mit einem in unserem Institut¹³⁾ entwickelten Ozonisator, der jetzt in den Werkstätten des Forschungszentrums Adlershof (WTV) in Serie gefertigt wird. Sauerstoff wurde mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 60 l/h durch den Ozonisator geleitet und mit einem Ozongehalt von 12 Gew.-% in einen wassergekühlten Reaktor einblasen, in dem sich das Olefin entweder unverdünnt oder in gereinigtem Decalin gelöst befand. Die Beendigung der Ozonisierung haben wir durch Titration der KJ-Lösung festgestellt, in die das überschüssige Ozon eingeleitet wird. Die Spaltung des Ozonids erfolgte auf verschiedenen Wegen:

1. hydrolytisch. Das Ozonid wurde langsam unter Rühren in 60° heißes Wasser getropft und anschließend mehrere Stunden auf 90° erhitzt.

2. thermisch. In einem mit einer Mantelheizung und einem Intensivkühler versehenen Reaktor erwärmen wir das Ozonid langsam auf 90° bzw. einer der Kettenlänge des Ozonids entsprechenden Zündtemperatur. Diese Temperatur hielten wir einige Stunden. Die Versuche erfolgten zum Teil unter Rühren eingetropt und 4 Stunden reagieren lassen. Durch Spaltdauer waren die wichtigste Voraussetzung für reproduzierbare Ergebnisse.

3. oxydativ. Es wurden die beiden von F. ASINGER³⁾⁴⁾ beschriebenen Arbeitsweisen — mit alkalischer AgO-Suspension — angewandt.

4. reduktiv. a) Nach der Arbeitsweise von CHURCH und WHITMORE¹⁴⁾ haben wir 20 g Ozonid in 300 ml Wasser, dem 18 g Zn-Staub, 170 mg AgNO₃ und 110 mg Hydrochinon zugesetzt waren, bei 90° unter Rühren eingetropt und 4 Stunden reagieren lassen. Durch Zugabe von HCl wurden die Zn-Niederschläge aufgelöst und die organische Phase mit Äther abgetrennt.

b) Nach FISCHER, DÜLL und ERTEL¹⁵⁾ haben wir einige Versuche zur Ozonidspaltung an Pd-Katalysator durchgeführt. 20 g Ozonid wurden unter Stickstoffatmosphäre und Rühren mit 500 mg Pd-Mohr bei 90° gespalten.

Aus den so gewonnenen Spaltprodukten haben wir durch Ausschütteln mit Bisulfatlösung die Aldehyde abgetrennt. Die Fettsäuren wandelten wir in Ammoniumseifen um und extrahierten daraus mit Äther die Kohlenwasserstoffe. Kohlenwasserstoffe, Aldehyde und Fettsäureester haben wir an einem in unserem Institut gebauten Gaschromatographen (Säulenfüllung Reoplex 400, $t = 200^{\circ}\text{C}$, 0,5 at H₂) untersucht. Für die quantitative Bestimmung der Aldehyde und Fettsäureester nahmen wir von jeder Probe 5 Gaschromatogramme auf. Die einzelnen Peaks wurden ausplanimetriert und zur Gesamtfläche = 100% in Beziehung gesetzt. Von den 5 Bestimmungen verwendeten wir den Mittelwert. Zur Ermittlung der Genauigkeit der quantitativen Analyse haben wir von reinen Aldehyden bzw. Säureestern verschiedener Kettenlänge gaschromatographische Bestimmungen durchgeführt (Tab. 1a u. 1b). Es zeigte sich, daß nur bei den Aldehyden die eingesetzten Mengen den planimetrierten Flächen entsprachen — innerhalb des durch das Planimetrieren verursachten Fehlers. Bei den Säureestern waren die Abweichungen so erheblich, daß für jede Bestimmung ein Testchromatogramm berücksichtigt werden mußte.

¹³⁾ G. WAGNER, J. prakt. Chem. [4], **13**, 99 (1961).

¹⁴⁾ J. M. CHURCH, F. C. WHITMORE u. R. V. MCGREW, J. Amer. chem. Soc. **56**, 176 (1934).

¹⁵⁾ F. G. FISCHER, H. DÜLL u. L. ERTEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1467 (1932).

Tabelle 1a

Gaschromatographische quantitative Bestimmung von Aldehyden der Kettenlänge C₁₁ und C₁₀

| Einwaage in Gew.-% | gef. Gew.-% | Fehler % |
|-----------------------|-------------|----------|
| C ₁₁ 98,84 | 98,83 | 0 |
| C ₁₀ 1,17 | 1,17 | 0 |
| C ₁₁ 98,04 | 97,88 | - 0,2 |
| C ₁₀ 1,96 | 2,15 | + 9,7 |
| C ₁₁ 96,81 | 96,47 | - 0,4 |
| C ₁₀ 3,18 | 3,55 | + 11,6 |
| C ₁₁ 95,96 | 95,70 | - 0,3 |
| C ₁₀ 4,04 | 4,30 | + 6,4 |
| C ₁₁ 95,18 | 95,29 | + 0,1 |
| C ₁₀ 4,82 | 4,70 | - 2,5 |
| C ₁₁ 94,19 | 94,30 | + 0,1 |
| C ₁₀ 5,81 | 5,70 | - 1,9 |
| C ₁₁ 93,02 | 93,10 | + 0,1 |
| C ₁₀ 6,98 | 6,90 | - 0,1 |
| C ₁₁ 92,01 | 92,14 | + 0,1 |
| C ₁₀ 7,99 | 7,86 | - 1,5 |
| C ₁₁ 91,10 | 90,97 | - 0,1 |
| C ₁₀ 8,91 | 9,03 | + 1,4 |

Tabelle 1b

Gaschromatographische quantitative Bestimmung von Säureestern der Kettenlänge C₁₁ und C₁₀

| Einwaage in Gew.-% | gef. Gew.-% | Fehler % |
|-----------------------|-------------|--------------------------|
| C ₁₁ 99,0 | — | nicht ausplanimetrierbar |
| C ₁₀ 1,05 | — | nicht ausplanimetrierbar |
| C ₁₁ 98,0 | — | nicht ausplanimetrierbar |
| C ₁₀ 2,0 | — | nicht ausplanimetrierbar |
| C ₁₁ 97,04 | — | nicht ausplanimetrierbar |
| C ₁₀ 2,97 | — | nicht ausplanimetrierbar |
| C ₁₁ 95,92 | 97,80 | + 1,9 |
| C ₁₀ 4,08 | 2,10 | - 48,5 |
| C ₁₁ 95,05 | 96,77 | + 1,8 |
| C ₁₀ 4,95 | 3,18 | - 35,8 |
| C ₁₁ 93,99 | 95,60 | + 1,8 |
| C ₁₀ 6,11 | 4,35 | - 28,7 |
| C ₁₁ 92,99 | 94,34 | + 1,5 |
| C ₁₀ 7,01 | 5,63 | - 19,7 |
| C ₁₁ 91,87 | 93,25 | + 1,5 |
| C ₁₀ 8,14 | 6,74 | - 17,2 |
| C ₁₁ 90,94 | 91,93 | + 1,1 |
| C ₁₀ 9,06 | 8,08 | - 10,9 |
| C ₁₁ 89,96 | 91,17 | + 1,3 |
| C ₁₀ 10,04 | 8,83 | - 12,0 |

Versuchsergebnisse

Wie wir in einer früheren Arbeit¹⁶⁾ schon mitteilten, treten bei der Ozonspaltung endständiger Olefine Kohlenwasserstoffe auf, die eine um 2 C-Atome kürzere Kohlenstoffkette als das Ausgangsolefin besitzen. Wir konnten nachweisen, daß diese Kohlenwasserstoffe durch Abbau des bei der Spaltung entstehenden Aldehyds gebildet werden. Diesen Abbau beobachteten wir damals nur bei den reduktiven, hydrolytischen und thermischen Ozonidspaltungen, nicht dagegen bei der oxydativen Spaltung.

Durch Anwendung neuer Säulenfüllungen und verbesserter Detektionseinrichtungen an den in unserem Institut gebauten Gaschromatographen

¹⁶⁾ A. GREINER u. U. MÜLLER, J. prakt. Chem. [4], **15**, 313 (1962).

konnten wir jetzt eine eingehendere Analyse des Kohlenwasserstoffanteiles der Spaltprodukte erzielen. Wir stellten fest, daß bei der oxydativen Spaltung nach ASINGER³⁾ die gleichen Kohlenwasserstoffe auftreten wie bei den anderen Spaltungsarten, allerdings nur in wesentlich geringerer Menge.

Neben diesen Kohlenwasserstoffen und außer den zu erwartenden Säuren und Aldehyden fanden wir in den Spaltprodukten noch geringe Mengen von Alkohol und Ester, in den Spaltprodukten von Dodecen-1-ozonid z. B. auf gaschromatographischem Wege Decanol und Undecansäuremethylester.

Ferner muß man mit geringen Substanzverlusten schon im Verlauf der Ozonisierung rechnen, da von uns in einer früheren Arbeit¹⁷⁾ Formaldehyd nachgewiesen wurde. Da dieser nicht nur beim Ozonisieren endständiger Olefine sondern in geringem Umfang auch bei mittelständigen auftritt, kann ein gewisser Abbau der Kohlenstoffkette angenommen werden. Von uns durchgeführte Analysen der bei der Spaltung von Dodecen-1-ozonid entstehenden gasförmigen Produkte ergaben, daß neben der Hauptmenge Formaldehyd noch CO, CO₂, CH₄ und H₂ entstehen, wie auch schon von RIECHE¹⁸⁾ festgestellt wurde.

Bei der thermischen, hydrolytischen oder reduktiven Spaltung von Dodecen-1-ozonid erhielten wir etwa 85% d. Th. Undecan- und Caprinsäure sowie Undecyl- und Caprinaldehyd; die Werte schwankten stark schon bei geringfügigen Änderungen der Versuchsbedingungen. Die fehlenden 15% setzten sich etwa zu zwei Dritteln aus Decan, Nonan und etwas Dodecan (aus dem Dodecen-1) sowie zu einem Drittel aus Decanol, Undecansäuremethylester und Polymerisationsprodukten zusammen. Bei der oxydativen Ozonspaltung nach ASINGER³⁾⁴⁾ war die Ausbeute an langkettigen Säuren etwas höher, aber 5–10% d. Th. fehlten ebenfalls.

Aus diesen Befunden ergab sich, daß es nicht möglich ist, aus der Menge des bei der Ozonspaltung gebildeten Aldehyds oder der Säure auf die Lage der Doppelbindung in dem Olefin zu schließen.

Es blieb zu prüfen, ob es möglich ist, aus dem prozentualen Verhältnis der bei der Spaltung entstehenden Aldehyde bzw. Säureester unterschiedlicher Kettenlänge den Anteil bindungsisomerer Olefine zu bestimmen. Wir haben zu diesem Zweck einige bekannte Verfahren zur Ozonidspaltung auf die Untersuchung unserer Olefine angewandt und sie mit den Ergebnissen der IR-Analyse verglichen.

In der Tab. 2 sind einige typische Ergebnisse der hydrolytischen Ozonspaltung zusammengestellt. Bei den ersten beiden Versuchen ist ein Kettenabbau zu registrieren, offensichtlich begünstigt durch langes Erhitzen. Ver-

¹⁷⁾ A. GREINER u. G. WAGNER, Z. physik. Chem. **215**, 109 (1960).

¹⁸⁾ A. RIECHE, R. MEISTER u. H. SAUTIOFF, Liebigs Ann. Chem. **553**, 187 (1942).

Tabelle 2
Hydrolytische Spaltung

| Vers. Nr. | eingesetztes Dodecen | zu erwartendes Kettenlängenverhältnis | gef. Aldehyde in Gew.-% C ₁₁ C ₁₀ C ₉ | gef. Säureester in Gew.-% C ₁₁ C ₁₀ C ₉ | Versuchsbedingungen |
|-----------|--------------------------------|--|---|---|--|
| 9,181 | 89,9% α , 0% innenstd. | 100% C ₁₁ . | 98,0 2,0 — | 98,1 1,9 — | unverdünn unter Rühren zu kaltem Wasser gegeben und mehrere Stunden erhitzt |
| 9,183 | 89,9% α , 0% innenstd. | 100% C ₁₁ | 95,8 4,2 — | 96,9 3,4 — | 33proz. Lösung unter N ₂ -Atm. langsam in 90° heißes Wasser und 3 Stunden unter Rühren erhitzen |
| 9,206 | 80% α , 18% innenstd. | 81,6% C ₁₁ , 18,4% kürzerkettig | 89,1 10,1 0,8 | 85,3 13,2 1,6 | 25proz. Lösung unter N ₂ -Atm. 2 Stunden auf 90° erhitzt, viel Peroxid enthalten |
| 9,214 | 60,5% α , 13% innenstd. | 82,3% C ₁₁ , 17,7% kürzerkettig | 90,2 8,3 1,5 | — — — | |

kürzt man die Einwirkungsdauer der hohen Temperatur, so weisen die Spaltprodukte noch eine relativ hohe Peroxidzahl auf und die gefundenen Werte weichen stark von dem IR-spektrographisch ermittelten Isomerenverhältnis ab.

In Tab. 3 sind die bei den reduktiven Ozonspaltungen gefundenen Werte an Gewichtsprozenten der Aldehyde verschiedener Kettenlänge zusammengestellt. Die Ergebnisse sind nicht zufriedenstellend, da mehr kurz-kettige Anteile nachgewiesen werden, als IR-spektrographisch bestimmte Olefinisomeren enthalten sind.

Die oxydativen Ozonspaltungen (Tab. 4) haben wir nach F. ASINGER³⁾ durchgeföhrt. Sehr deutlich ist der Unterschied zwischen der neuen und der alten Methode zu erkennen, der im wesentlichen in der verkürzten Spaltdauer liegt. Die Übereinstimmung der Werte ist relativ gut, obwohl hier die Säureester gaschromatographisch bestimmt wurden, die nach unseren Erfahrungen eine größere Schwankungsbreite der einzelnen Peaks aufweisen. Der Autor hat die Ungenauigkeiten bei der quantitativen gaschromatographischen Bestimmung der Fettsäureester (C₆—C₁₀) ermittelt und berücksichtigt den ermittelten Fehler bei der Errechnung der Zusammensetzung der Spaltprodukte. Der vom Autor angegebene Umfang des oxydativen Abbaues von 1% und weniger bei der von ihm vorgeschlagenen Spaltungsmethode wird aber überschritten.

Um die Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Säureester zu umgehen, haben wir ein Verfahren ausgewählt, das bei der Spaltung auch Aldehyde ergibt. Wir haben in einem anderen Zusammenhang die rein thermische Spaltung der Ozonide untersucht¹⁹⁾. Dabei wurde festgestellt, daß jedes Ozonid einen bestimmten Zündpunkt besitzt, an dem die Spaltung unter starker Wärmeentwicklung beginnt und in wenigen Minuten beendet ist. Bleibt man unterhalb dieser Temperatur, so verläuft die Spaltung über einen längeren Zeitraum aber ohne plötzliche Wärmeentwicklung. Diese Verhältnisse haben wir an reinen unverdünnten Ozoniden studiert. Verdünnt man das Ozonid mit einem indifferenten Lösungsmittel, etwa Nonan oder Decalin, so kann man eine plötzliche Temperatursteigerung völlig vermeiden (natürlich nur unter der Voraussetzung, daß es nicht überhitzt wird).

Diese Möglichkeit zur Spaltung von Ozoniden unter geringstem Aufwand, ohne Zusatz von Fremdstoffen, wenn nötig, auch ohne Lösungsmittel haben wir zur Bestimmung von Doppelbindungen herangezogen. Für die Bestimmung kommt man mit sehr geringen Mengen Olefin aus, wir setzten 2—5 g ein, da die Abtrennung der bei der Spaltung entstehenden (etwa 40%) Aldehyde mit Bisulfitlösung sehr glatt verläuft. Nur von den gebildeten

¹⁹⁾ A. GREINER u. G. WAGNER, Z. physik. Chem., im Druck.

Tabelle 3
Reduktive Spaltung

| Vers. Nr. | eingesetztes Olefin | zu erwartendes Kettenlängenverhältnis | gef. Aldehyde in Gew.-% | | | | Versuchsbedingungen |
|-----------|------------------------|--|-------------------------|-----------------|----------------|----------------|--|
| | | | C ₁₁ | C ₁₀ | C ₉ | C ₈ | |
| 9,205 | 80% α, 18% innenstd. | 81,6% C ₁₁ , 18,4% kürzerkettig | 75,3 | 19,9 | 2,3 | 3,4 | 30proz. Lösung in Decalin, Spaltung mit Zn-Staub |
| 9,208 | 98% α, 0% innenstd. | 100% C ₁₁ | 95,6 | 4,1 | | | 30proz. Lösung Spaltung mit Zn-Staub |
| 9,209 | 60,5% α, 13% innenstd. | 82,3% C ₁₁ , 17,7% kürzerkettig | 70,2 | 25,1 | 3,9 | 0,9 | 30proz. Lösung unter N ₂ -Atm. an Pd-Mohr gespalten |
| 9,210 | 60,5% α, 13% innenstd. | 82,3% C ₁₁ , 17,7% kürzerkettig | 61 | 32,3 | 5,4 | 1,2 | 30proz. Lösung unter N ₂ -Atm. an Pd-Mohr gespalten |

Tabelle 4
Oxydative Spaltung

| Vers. Nr. | eingesetztes Olefin | zu erwartendes Kettenlängenverhältnis | gef. Säuren in Gew.-% | | | | Versuchsbedingungen | | |
|-----------|------------------------|--|-----------------------|-----------------|----------------|----------------|---------------------|-----|--|
| | | | C ₁₁ | C ₁₀ | C ₉ | C ₈ | | | |
| 9,211 | 60,5% α, 13% innenstd. | 82,3% C ₁₁ , 17,7% kürzerkettig | 44,5 | 33,6 | 14,3 | 5,1 | 1,8 | 0,3 | 30proz. Lösung nach ASINGER, 6 Stunden gespalten |
| 9,212 | 60,5% α, 13% innenstd. | 82,3% C ₁₁ , 17,7% kürzerkettig | 48,5 | 32,4 | 10,7 | 8,5 | | | wie 9,211 |
| 9,216 | 87% α, 10% innenstd. | 89,5% C ₁₁ , 10,5% kürzerkettig | 83,7 | 14,7 | 1,8 | | | | 30proz. Lösung neue Vorschrift nach ASINGER, 3 Stunden gespalten |
| 9,217 | 98% α, 2% innenstd. | 98,0% C ₁₁ , 2,0% kürzerkettig | 96,4 | 3,6 | | | | | wie 9,216 |

Aldehyden wurde gaschromatographisch das Verhältnis der verschiedenen Kettenlängen bestimmt.

In der Tab. 5 sind die bei der thermischen Spaltung von Dodecen-1-ozonid erhaltenen Werte zusammengestellt. Diese Versuche wurden unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Bei den Versuchen Nr. 174—190 haben wir die Spaltungen an reinem Ozonid ohne Lösungsmittel vorgenommen. Das Ozonid wurde bei 50° in den Reaktor gegeben, langsam auf 100° erhitzt und diese Temperatur etwa 9 Stunden gehalten. Die Versuchsergebnisse lieferten keine übereinstimmenden Werte. Die nächsten 2 Versuche, (202, 203) haben wir unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Bei dem Versuch Nr. 207 vermischten wir das Dodecen mit Decalin und spalteten unter den gleichen Bedingungen wie bei den ersten Versuchen.

Daß die außerordentlich langen Reaktionszeiten auch hier einen Kettenabbau verursachten, zeigen deutlich die Versuche 213 und 215.

Bei Einhaltung kürzerer Spaltzeiten — der Reaktor wurde innerhalb von 2 Stunden auf 100° hochgeheizt, anschließend 2 Stunden auf dieser Temperatur gehalten — erhält man übereinstimmende, reproduzierbare Resultate.

Unter den zuletzt genannten Bedingungen haben wir verschiedene Olefine mit IR-spektrographisch bestimmtem Gehalt an end- und innenständiger Doppelbindung untersucht. Entsprechend der Kettenlänge des eingesetzten Olefins wurde die Spalttemperatur variiert. Die Resultate sind in der Tab. 6 zusammengefaßt und stimmen gut mit den auf IR-spektrographischen Wege erhaltenen überein.

In Anbetracht der Fehlerbreite bei der planimetrischen Auswertung der Gaschromatogramme sind nach unserer Ansicht auf dem Weg über die Ozonspaltung keine besser übereinstimmenden Ergebnisse zu erwarten. Man kann aus diesen Resultaten berechtigt schließen, daß die gaschromatographische Bestimmung der bei der thermischen Ozonspaltung entstehenden Aldehyde verschiedener Kettenlängen gestattet, die Lage der Doppelbindung in einem Olefin bzw. den Anteil bindungsisomerer Olefine in einem Gemisch mit ausreichender Genauigkeit festzustellen.

Zusammenfassung

Bindungsisomere Olefine in dem Kettenlängenbereich C_8 — C_{16} können nur auf chemischem Wege bestimmt werden. Die IR-Spektrographie gestattet die Unterscheidung end- und nichtendständiger Doppelbindungen, während auf gaschromatographischem Wege vorwiegend kürzerkettige Olefine bis C_8 aufgetrennt wurden.

Eine Überprüfung der Perjodat-Permanganat-Methode von RUDLOFF ergab, daß diese auf Olefine nicht anwendbar ist, da sich die Olefine in dem wäßrigen Reaktionsgemisch nur ungenügend lösen.

Tabelle 5
Thermische Spaltung

| Vers. Nr. | eingesetztes Dodecen in Gew.-% | zu erwartendes Kettenlängenverhältnis in Gew.-% | gef. Aldehyde in Gew.-% | | | | gef. Säureester in Gew.-% | | | | Versuchsbedingungen | |
|-----------|-----------------------------------|---|-------------------------|-----------------|----------------|----------------|---------------------------|-----------------|----------------|----------------|---------------------|---------------------|
| | | | C ₁₁ | C ₁₀ | C ₉ | C ₈ | C ₁₁ | C ₁₀ | C ₉ | C ₈ | | |
| 9,174 | 95,8 α 2,2 innenständig | 97,7 C ₁₁ 2,3 kürzerkettig | 96,3 | 3,7 | — | — | — | — | — | — | — | 9 Stunden gespalten |
| 9,185 | 95 α 4 innenständig | 96 C ₁₁ 4 kürzerkettig | 97,1 | 3,0 | — | — | — | 96,4 | 3,6 | — | — | — |
| 9,188 | 99 α 0 innenständig | 100 C ₁₁ — | 97,1 | 2,9 | — | — | — | 96,6 | 3,4 | — | — | — |
| 9,190 | 90 α 10 innenständig | 90 C ₁₁ 10 kürzerkettig | 97,0 | 3,0 | — | — | — | 95,1 | 3,9 | 1,0 | — | — |
| 9,202 | 84 α 15 innenständig | 84,7 C ₁₁ 15,3 kürzerkettig | 89,1 | 10,0 | 0,8 | — | — | 86,2 | 12,2 | 1,6 | — | — |
| 9,203 | 98 α | 100 C ₁₁ | 98,5 | 1,5 | — | — | — | 98,2 | 1,8 | — | — | — |
| 9,207 | 80 α 18 innenständig | 81,6 C ₁₁ 18,4 kürzerkettig | 78,1 | 19,5 | 2,4 | — | — | 69,4 | 27,0 | 3,6 | — | — |
| 9,213 | 60,5 α 13 innenständig | 82,3 C ₁₁ 17,7 kürzerkettig | 83,7 | 13,5 | 2,4 | 0,4 | — | — | — | — | — | — |
| 9,215 | 87 α 10 innenständig | 89,5 C ₁₁ 10,5 kürzerkettig | 90,6 | 9,4 | — | — | — | — | — | — | — | — |

unter N₂-Atm. gespalten 9 Stunden
unter N₂-Atm. gespalten 9 Stunden
30proz. Lösung 9 Stunden gespalten
25proz. unter N₂-Atm. 2 Stunden von 60–100°; 2 Stunden auf 100°
30proz. Lösung unter N₂-Atm. 2 Stunden von 60–100°, 2 Stunden auf 100°

Tabelle 6
Thermische Spaltung verschiedener Olefine

| Vers. Nr. | eingesetztes Olefin | zu erwartendes Kettenlängenverhältnis in % | gef. Aldehyde in Gew.-% | Versuchsbedingungen |
|-----------|---|--|---|--|
| 9,216 | Octen-1 96,8% α 0 % innenständig | 100 C ₇ | 100 C ₇ | 30proz. Lösung unter N ₂ -Atm., innerhalb 2 Stunden auf 80° erhitzt, 2 Stunden auf 80° gehalten |
| 9,217 | wie 9,216 | 100 C ₇ | 100 C ₇ | wie oben |
| 9,218 | Dodecen-1 93,5% α etwa 3% innenständig | 96,4 C ₁₁ 3,1 kürzerkettig | 95,4 C ₁₁ 4,6 C ₁₀ | wie oben, Spalttemperatur 100° |
| 9,219 | Dodecen-1 93,5% α etwa 3% innenständig | 96,4 C ₁₁ 3,1 kürzerkettig | 95,6 C ₁₁ 4,4 C ₁₀ | wie oben, Spalttemperatur 100° |
| 9,220 | Hexadecen-1 79,5% α 19,0% innenständig | 80,7 C ₁₅ 19,3 kürzerkettig | 79,7 C ₁₅ 16,7 C ₁₄ 3,6 C ₁₃ | wie oben, Spalttemperatur 115° |
| 9,222 | Hexadecen-1 79,5% α 19,0% innenständig | 80,7 C ₁₅ 19,3 kürzerkettig | 81,7 C ₁₅ 14,2 C ₁₄ 4,1 C ₁₃ | wie oben, Spalttemperatur 105° |

Die Ozonspaltung als Nachweismethode wurde von uns eingehend studiert. Wir haben Verfahren der reduktiven und oxydativen Spaltung von Ozoniden, wie sie in der Literatur angegeben werden, überprüft. Beide Verfahren führen zu einem mehr oder minder starken Kettenabbau. Dabei bedeutet das neueste Verfahren von ASINGER einen wesentlichen Fortschritt, der von uns ermittelte Kettenabbau liegt aber über dem vom Autor angegebenen Wert von 1%.

Darüber hinaus haben wir die hydrolytische Spaltung eingehend untersucht. Hierbei werden relativ lange Reaktionszeiten bis zur vollständigen Spaltung benötigt, so daß ein Kettenabbau selbst unter mildesten Bedingungen nicht zu vermeiden ist.

Die von uns bereits in einem anderen Zusammenhang bearbeitete thermische Spaltung haben wir auch für den Nachweis der Olefine herangezogen. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß man in Sonderfällen das reine Ozonid ohne Lösungsmittel spalten kann und dadurch eventuell Nebenreaktionen des Lösungsmittels ausschaltet. In der Regel wird man ein verdünntes Ozonid einsetzen, das man bei Einhaltung kurzer Spaltzeiten und unter Stickstoffatmosphäre so spalten kann, daß die im Spaltprodukt enthaltenen gaschromatographisch bestimmten Aldehyde verschiedener Kettenlänge in ihrer planimetrisch ermittelten Zusammensetzung dem Isomerengemisch des eingesetzten Olefins entsprechen.

Herrn Dr. G. KRETZSCHMAR und Fräulein J. BAUTZ danke ich für die Aufnahme und quantitative Auswertung der IR-Spektren, Herrn Dr. F. FALK und Herrn W. BLUME für die gaschromatographischen Bestimmungen. Meinen Mitarbeiterinnen Frau M. HERBST und Frau I. ENDLER habe ich für die gewissenhafte Durchführung der Versuche und analytischen Bestimmungen zu danken.

Berlin-Adlershof, Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Januar 1964.