

Zum Verlauf der Oxydation von Olefinen in flüssiger Phase. II

Zur Bildung von Epoxiden

VON ANNELIESE GREINER

Mit 16 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird über Untersuchungen zur Epoxidbildung bei der Oxydation geradkettiger Olefine berichtet. Diese kann durch Zusatz von Ozonid oder Carbonyl auf über 50% des umgesetzten Olefins erhöht werden.

1. Einleitung

Bei der direkten Oxydation von Olefinen entstehen — wie wir in der vorangegangenen Arbeit zeigen konnten — neben anderen sauerstoffhaltigen Produkten auch Epoxide. Diese stellen auf Grund ihres Oxiranringes außerordentlich reaktionsfähige Verbindungen dar, die für die verschiedensten Anwendungsgebiete von Interesse sind. Auch als Ausgangsstoffe für die Herstellung grenzflächenaktiver Substanzen wären die Epoxide von Interesse, wenn ihre Herstellung in einem einfachen Verfahren möglich wäre. Der bisher übliche Weg der Epoxidierung mit Persäuren schließt aber eine solche großtechnische Anwendung aus. Die Direktoxydation höherer Olefine zu Epoxiden gehört daher neben der Direktoxydation von Paraffinen zu primären Alkoholen und der Oxydation von Benzol zu Phenol zu den großen ungelösten Problemen auf dem Oxydationsgebiet¹⁾.

Nachdem wir eingehend die bei der Oxydation von Olefinen entstehenden Produkte untersucht hatten sowie die Bedingungen ihrer Entstehung, versuchten wir, durch eine gezielte Oxydation die Anhäufung von Epoxiden zu stimulieren.

Bei Durchsicht der Fach- und Patentliteratur auf dem Gebiet der Epoxidbildung stellt man fest, daß in den meisten Fällen die Oxydation eines verzweigten Olefins als Beispiel herangezogen wird. So hat sowohl

¹⁾ F. BROICH, *Chemie-Ing.-Techn.* **34**, 45 (1962).

MAYO²⁾ als auch schon früher MILLIDGE³⁾ das Auftreten von Epoxiden bei der Oxydation von Diisobutylene beschrieben. Auch cyclische Olefine geben bei der Oxydation bevorzugt Epoxide²⁾. REPPE⁴⁾ beschreibt die Gewinnung von Epoxyoctan durch Luftoxydation bei 60–150 °C unter Zusatz von Co-Naphthenat sowie einem alkalischen Mittel, um eine Reaktion des Epoxids mit den entstehenden sauren Produkten zu vermeiden.

In einer sehr umfassenden Arbeit hat HAWKINS⁵⁾ die Autoxydationsprodukte von verschiedenen Olefinen untersucht. Dabei hat er der Epoxidbildung besondere Beachtung geschenkt. Neben anderen untersuchte er die für unsere Zwecke interessanten Olefine Decen-1 und Decen-3. Die Oxydation erfolgte bei 100° mit Sauerstoff unter Zusatz von t-Butylhydroperoxid zur Initiierung. Zum Abfangen der Säure wurde MgO zugesetzt. Der Umwandlungsgrad betrug 48%. Durch Destillation konnten die Autoren 7% Epoxid gewinnen. Ein Versuch, in dem kein MgO zugesetzt, dagegen aber das Reaktionsgemisch periodisch mit 2 n NaOH säurefrei gewaschen wurde, ergab 12% Ausbeute an Epoxid. Neben dem Decanoxid-1,2 wies HAWKINS noch Decen-2-ol-1 und Decen-1-ol-3 sowie Octanal, n-Octansäure und Decandiol-1,2 nach.

BASCHKIROW und Mitarbeiter⁶⁾ haben die Epoxidbildung an Dodecen-1, Tridecen-6 und Heptadecen-8 bei 165° unter Anwendung eines Stickstoff-Luft-Gemisches, das 4% Sauerstoff enthielt, untersucht. Auf der Grundlage der Epoxidzahlbestimmung konnten die Autoren zu Ausbeuten an Epoxid bei Dodecen-1 von 19%, bei Tridecen-6 und Heptadecen-8 bis zu 24%, berechnet auf umgesetztes Olefin, kommen.

Eingehende Untersuchungen über die Epoxidbildung bei der Flüssigphasenoxydation mit molekularem Sauerstoff hat auch BRILL⁷⁾ durchgeführt. Er hat die Reaktion von Olefinen mit Hydroperoxiden verglichen mit der Autoxydation und dabei festgestellt, daß die Menge an Epoxid, die bei der Autoxydation entsteht, nicht allein auf die Reaktion zwischen Hydroperoxid und Olefin zurückzuführen ist, da bei letzterer zwar auch Epoxid entsteht, aber nur außerordentlich langsam.

2. Experimenteller Teil

Die Versuchsdurchführung und die Analytik wurden bereits im Teil 1 angegeben.

²⁾ D. E. VON SICKLE, F. R. MAYO u. R. M. ARBUCK, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4824 (1965). R. MAYO, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2497 (1958).

³⁾ E. J. GASSON u. A. F. MILLIDGE, J. chem. Soc. [London] **1954**, 2161.

⁴⁾ W. REPPE, DBP 923185.

⁵⁾ E. G. E. HAWKINS u. D. C. QIN, J. appl. Chem. **6**, 1 (1956).

⁶⁾ N. W. KAMSOLKIN, A. N. BASCHKIROW, E. W. KAMSOLKINA u. S. A. LODSIK, Neftchimija **2**, 750 (1962).

⁷⁾ W. F. BRILL, J. Amer. chem. Soc. **85**, 141 (1963).

a) Untersuchung des Oxydats

Außer der Verfolgung des Verlaufs der Oxydation durch Jod- und Epoxidzahlbestimmung sind Versuche zur Identifizierung der neben dem Epoxid noch entstandenen Oxydationsprodukte gemacht worden. Zu diesem Zweck wurde das Oxydat destillativ aufgetrennt und die einzelnen Fraktionen gaschromatographisch untersucht.

Als Testsubstanzen haben wir uns Dodecen-1-ol-3 durch Umsetzung von Nonylbromid mit Acrolein hergestellt.

Siedepunkt: 86—86,5 _{0,4mm}	JZ: 132,2 ber.: 138	OH-Z: 300,6 ber.: 305
CH-Bestimmung: C ber.: 78,3 C gef.: 78,5	H ber.: 13,0 H gef.: 13,3	

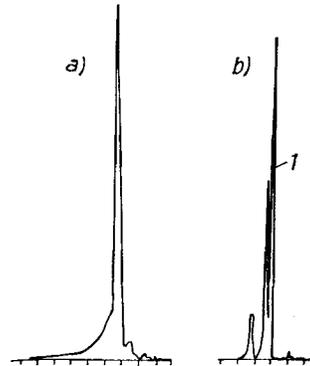


Abb. 1. Säulenfüllung Reoplex 400, T = 200°

a) Dodecen-1-ol-3

b) Dodecen-1-ol-3, oxydiert 1: Dodecanon-3

Diesen ungesättigten Alkohol haben wir möglichst vorsichtig oxydiert, um eine Wanderung der Doppelbindung zu vermeiden. 2 g des Alkohols wurden 96 h bei Zimmertemperatur in 20 ml Benzol mit frisch hergestelltem MnO_2 geschüttelt. Die gaschromatographische Untersuchung zeigte, daß die Oxydation nicht vollständig gelang, aber als Testsubstanz konnte auch das Gemisch Dodecen-1-ol-3 und -on-3 eingesetzt werden.

In der Abb. 1a ist das Gaschromatogramm des Dodecen-1-ol-3 dargestellt, in Abb. 1b die oxydierte Substanz. Das als Testsubstanz eingespritzte Dodecanon-3 kommt vor dem ungesättigten Keton, ein Zeichen, daß wir wirklich das Dodecen-1-on-3 in Händen hatten, dessen Eigenschaften bisher in der Literatur nicht beschrieben sind.

b) Auswertung der Versuchsergebnisse

Die titrimetrisch ermittelten Epoxid- und Jodzahlen haben wir umgerechnet auf gebildetes Epoxid in % und verbrauchtes Olefin ebenfalls in %. Diese Werte wurden in Kurven dargestellt.

Da die Epoxidkurve ein Maximum durchläuft, wir die Oxydation zur Verfolgung des kinetischen Verlaufs der Reaktion über dieses Maximum hinaus weiterlaufen ließen, ist es verständlich, daß für die Schlußfolgerungen hinsichtlich der günstigsten Epoxidausbeute bei geringstem Olefinverbrauch die Werte der maximalen Epoxidausbeuten bzw. sogar die vor dem Maximum liegenden herangezogen worden sind. Je länger die Oxydation läuft, um so mehr verläuft die Oxydation in Richtung auf Säuren und Carbonylverbindungen. Für eine Epoxidgewinnung wird man die Oxydation nur bis zu einem Umsatz unter 50% des eingesetzten Olefins führen können. Das nicht umgesetzte Olefin kann man destillativ

zurückgewinnen und wieder für die Oxydation einsetzen. IR-spektrographische Untersuchungen ergaben, daß sich der Gehalt an endständiger Doppelbindung nur geringfügig verändert hatte (von 96% auf 91,1%).

3. Versuchsergebnisse

a) Einfluß der Temperatur und des Sauerstoffpartialdruckes

Eine merkliche Epoxidbildung bei der Oxydation von Dodecen-1 tritt erst bei einer Temperatur oberhalb 100° auf.

Wie in der vorangehenden Arbeit schon gezeigt wurde, verläuft die Oxydation von Olefinen mit Sauerstoff bei höherer Temperatur vorwiegend in Richtung auf Carbonyle und Säuren. Setzt man dagegen Luft oder sogar verdünnte Luft ein, so wird die Carbonyl- und Säureproduktion zugunsten der Epoxidbildung herabgedrückt.

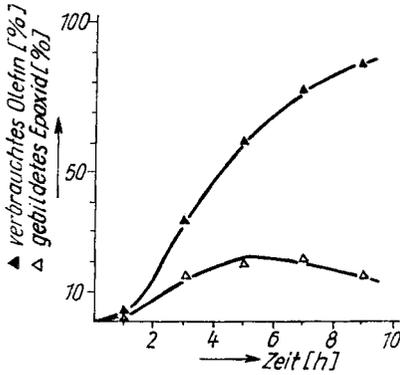


Abb. 2a.

42 g Dodecen-1

T = 130°C, Vers. Nr. 107

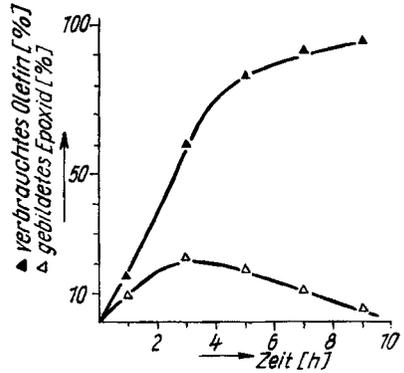
5 l O₂/h, 35 l N₂/h

Abb. 2b.

T = 150°C, Vers. Nr. 102

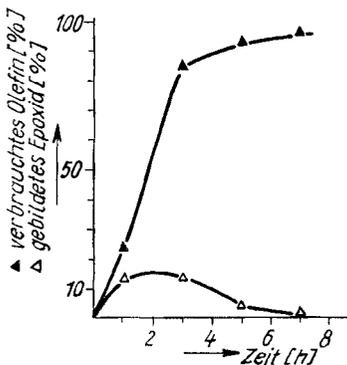


Abb. 2c. T = 165°C, Vers. Nr. 111

In der Abb. 2a—c sind gegenübergestellt die Epoxidbildung und der entsprechende Olefinverbrauch bei 130° (a), 150° (b) und 165° (c). Bei 130° entstehen 20% Epoxid, bei höherer Temperatur wird die Epoxidkurve wieder flacher bei erhöhtem Olefinumsatz.

Daß der Oxydationsverlauf auch von der Kettenlänge des Olefins abhängig ist, zeigt die Oxydation von Hexadecen-1 (Abb. 3). Bei 110° springt die Oxydation mit vermindertem Sauerstoffpartialdruck erst nach etwa 9 Stunden an. Abb. 3a zeigt den Verlauf bei 130°. Bei 150° (Abb. 3b) erst verläuft die Oxydation so, wie mit Dodecen-1 bei 130°.

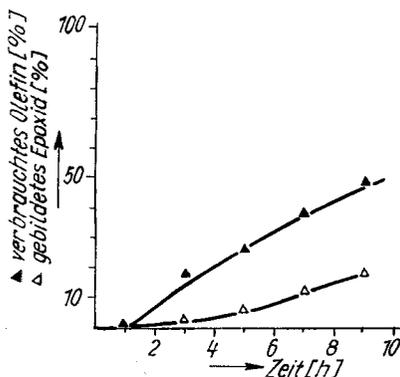


Abb. 3a.
55 g Hexadecen-1
T = 130°C, Vers. Nr. 125
5 l O₂/h, 35 l N₂/h

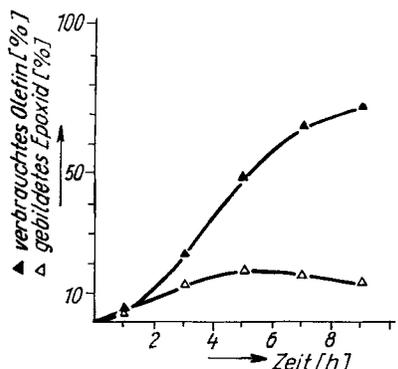


Abb. 3b.
T = 150°C, Vers. Nr. 126

b) Initiierung mit Ozon

In dem ersten Teil des Berichtes haben wir gezeigt, daß ein Zusatz geringer Mengen Ozon zur Oxydationsluft bei Beginn der Reaktion die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich steigert. Von Interesse war nun, ob über die Beschleunigung der Reaktion hinausgehend eine Beeinflussung der Epoxidbildung durch Ozonzusatz feststellbar ist.

Abb. 4 zeigt den Verlauf bei 130° bei Initiierung mit 2,1 Vol.-% Ozon. Vergleicht man mit Abb. 2a, so wird deutlich, daß der Zusatz von Ozon lediglich eine Beschleunigung verursacht, nicht dagegen zu einer Erhöhung des Epoxidgehaltes führt.

Diese Tendenz, die Oxydation insgesamt zu beschleunigen, kommt auch bei den Versuchen in Verdünnung und mit anderen Zusätzen zum Ausdruck.

e) Einfluß der Konzentration

Wie aus dem Olefinumsatz ersichtlich, verläuft auch bei geringem Sauerstoffpartialdruck, neben der Epoxidbildung immer noch die Oxydation zu Säuren und Carbonylverbindungen.

Es war daher zu prüfen, ob die Oxydation zu Säuren und Carbonyl durch Verringerung der Konzentration an Olefin herabgedrückt werden kann.

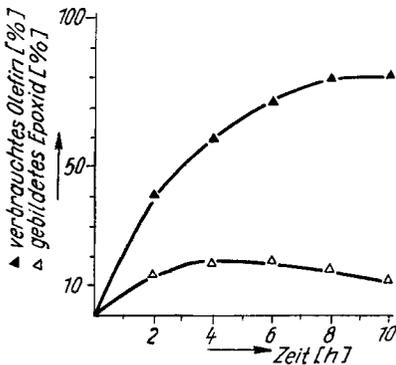


Abb. 4. 42 g Dodecen-1, $T = 130^{\circ}\text{C}$,
Vers. Nr. 94, 5 l O_2/h , 35 l N_2/h , (1 h:
2,1 Vol.-% O_3)

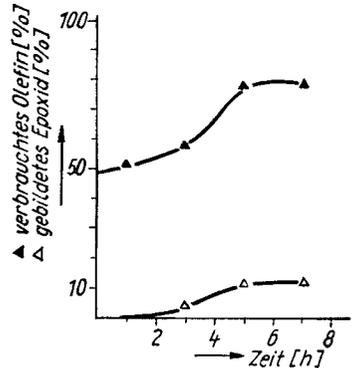


Abb. 5. 21 g Dodecen-1, $T = 130^{\circ}\text{C}$,
Vers. Nr. 158, 21 g Paraffinöl,
5 l O_2/h , 35 l N_2/h

In der Abb. 5 ist der Verlauf der Oxydation an 50proz. Dodecen-1 dargestellt.

Der Kurvenverlauf zeigt, daß die Epoxidbildung etwas unter den Werten bei der Oxydation unverdünnten Olefins bleibt, dagegen aber der Olefinumsatz stärker zurückgegangen ist, d. h. pro umgesetztes Olefin ist mehr

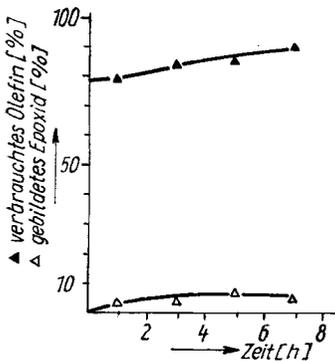


Abb. 6. 10 g Dodecen, $T = 130^{\circ}\text{C}$,
Vers. Nr. 160, 32 g Paraffinöl,
5 l O_2/h , 35 l N_2/h

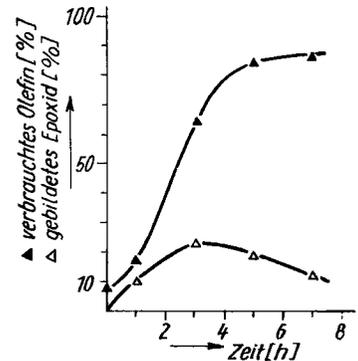


Abb. 7. 40 g Dodecen-1, $T = 130^{\circ}\text{C}$,
Vers. Nr. 147, 2 g Dodecen-1-ozonid
5 l O_2/h , 35 l N_2/h

Epoxid entstanden. Noch deutlicher wird dies bei einer Verdünnung von 1:3 (Abb. 6). Hier ist der Anteil Epoxid pro umgesetztes Olefin noch größer, allerdings ist die Menge an Epoxid so gering, daß sich eine so starke Verdünnung nicht lohnt.

d) Einfluß von Ozoniden^{*)}

Beim thermischen Zerfall von Ozoniden entstehen Verbindungen, die aktiven Sauerstoff enthalten. Es lag daher nahe, die thermische Zersetzung eines Ozonids in einem Olefin vorzunehmen und auf eine Epoxidbildung zu prüfen. Wir ozonisierten 40 g eines Olefins zu 50% unter Wasserkühlung. Nach beendeter Ozonisierung wurde das Gemisch auf 90 °C erhitzt und etwa 4 h auf dieser Temperatur gehalten. Der Zündpunkt des Dodecen-1-ozonids liegt bei 95 °C, mit Absicht blieben wir unterhalb dieser Temperatur, um einen langsamen Verlauf der thermischen Spaltung zu erreichen. Eine Epoxidbildung konnte auch nach fraktionierter Destillation in der entsprechenden Fraktion nicht nachgewiesen werden.

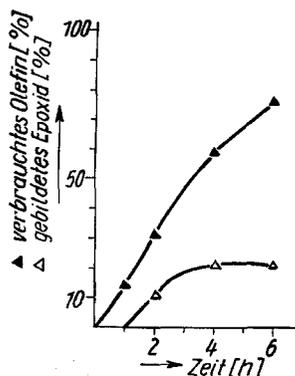


Abb. 8.

42 g Dodecen-1

T = 10 °C, 1 h:

4,3 Vol.-% O₃

T = 130 °C, Vers. Nr. 136

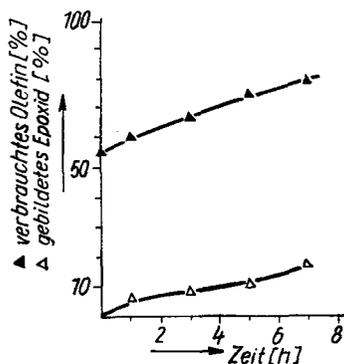
5 l O₂/h, 35 l N₂/h

Abb. 9.

20 g Dodecen-1

T = 130 °C, Vers. Nr. 151

1,4 g Dodecen-1-ozonid

20 g Diphenyl

5 l O₂/h, 35 l N₂/h

Positiver dagegen verliefen Versuche, Ozonide bei der Oxydation von Olefinen einzusetzen. Setzt man etwa 5% Dodecen-1-ozonid vor der Oxydation mit Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch zu oder ozonisiert man eine entsprechende Menge Dodecen-1 bei 10°, so tritt bei der Oxydation bei 130° eine deutliche Reaktionsbeschleunigung und eine erhöhte Epoxidbildung auf.

^{*)} Gemeinsam mit J. OGBIN, Inst. f. org. Chem. d. Akad. Wiss. SU.

Abb. 7 und 8 geben den Reaktionsverlauf wieder. Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem durch Ozonitüierung (Abb. 4) erhaltenen, so bewirkt der Ozonidzusatz eine etwas höhere Epoxidausbeute berechnet auf umgesetztes Olefin.

Dies wird besonders deutlich, wenn man den Oxydationsverlauf in verdünntem Olefin unter Zusatz von Ozonid (Abb. 9) vergleicht mit der Abb. 5. Bei ziemlich analogem Olefinverbrauch entsteht von Anfang an mehr Epoxid. Dabei ist die Art der Zugabe des Ozonids ohne Einfluß. Man kann das Ozonid entweder direkt in dem Olefin durch kurzfristige Ozonisierung herstellen oder eine bestimmte Olefinmenge ozonisieren und dann dem Reaktionsgemisch zusetzen. Selbst bei Ozonisierung von nur 800 mg Dodecen-1 ist noch ein Effekt zu beobachten.

e) Einfluß von Carbonyl

Bezieht man die Wirkung des Ozonids nur auf die Bildung von freien Radikalen, so dürfte die Ozonitüierung in ihrer Wirksamkeit nicht hinter der des Ozonidzusatzes zurückbleiben, wie uns frühere Arbeiten zur Ozonitüierung zeigten.

Es blieb also zu prüfen, ob nicht noch andere Faktoren eine Rolle spielen. Bei der thermischen Spaltung von Ozoniden entstehen bekanntlich Carbonyl- und Säureverbindungen. Welchen Einfluß übt nun der Zusatz einer Carbonylverbindung auf den Oxydationsverlauf aus? Wir wählten möglichst langkettige Carbonylverbindungen, damit bei einer Temperatur von 130° nicht sofort der Aldehyd herausgeblasen wird. Abb. 10 gibt den

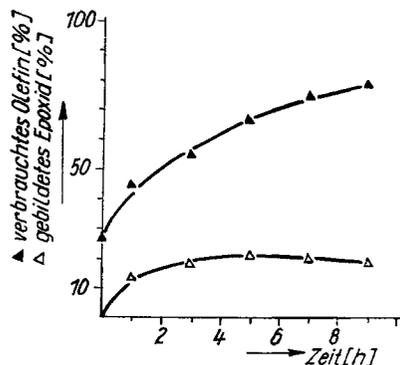


Abb. 10.

30 g Dodecen-1

T = 130°C, Vers. Nr. 119

10 g Dodecanal

5 l O₂/h, 35 l N₂/h

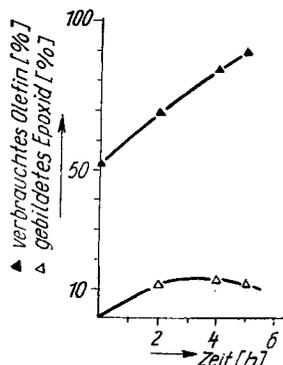


Abb. 11.

21 g Dodecen-1

T = 130°C, Vers. Nr. 138

2 g Dodecanal

19 g Paraffinöl

5 l O₂/h, 35 l N₂/h

Verlauf der Oxydation von 30 g Dodecen-1 und 10 g Dodecanal wieder. Nach 3 Stunden sind 17% Epoxid entstanden, dem nur ein Umsatz von 28% Dodecen-1 gegenübersteht, d. h. mehr als die Hälfte des verbrauchten Olefins ist in Epoxid umgewandelt worden.

In der Abb. 11 ist der Reaktionsverlauf bei einem 50proz. Dodecen-1 unter Zusatz von 2 g Dodecanal aufgetragen. Auch hier ist nach 2 Stunden mehr als die Hälfte des umgesetzten Olefins in Epoxid übergegangen.

Der Zusatz von Aldehyd lenkt also — ebenso wie der von Ozoniden — den Verlauf der Oxydationsreaktion in Richtung einer verstärkten Epoxidbildung.

f) Epoxidbildung bei anderen Olefinen

Zum besseren Vergleich haben wir die Versuchsreihe an einem Modellolefin — dem Dodecen-1 — durchgeführt und die Ergebnisse auch an diesem Modell dargestellt. Selbstverständlich wurden auch andere Olefine herangezogen, wie die nächsten Abbildungen zeigen.

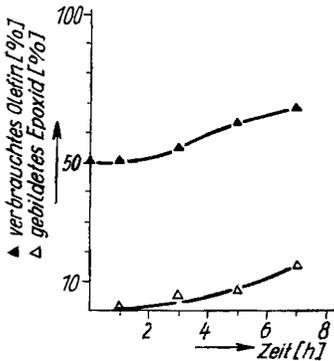


Abb. 12.

29,8 g Hexadecen-1
 T = 130°C, Vers. Nr. 167
 27,8 g Paraffinöl
 2 g Dodecanal
 5 l Luft/h, 35 l N₂/h

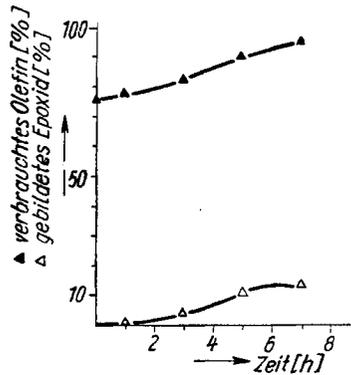


Abb. 13.

75 g Kogasin (26,8% Olefin)
 T = 130°C, Vers. Nr. 168
 2 g Nonanal
 5 l O₂/h, 35 l N₂/h

Octen-1 ist bei Anwendung unserer Versuchsbedingungen noch zu leicht flüchtig, ein Oxydationsversuch bei 100°, verdünnt mit Paraffinöl, ergab, daß sauerstoffhaltige Produkte nur in Spuren auftreten und das Octen mit dem Gasstrom mitgerissen wird.

Decen-1 läßt sich schon oxydieren, allerdings sind die Ausbeuten an Epoxid nicht so gut, da in den Wert des umgesetzten Olefins auch das mit dem Gasstrom mitgerissene mit eingeht.

Den Verlauf beim Hexadecen-1 zeigt Abb. 12. 75% des umgesetzten Olefins sind in Epoxid überführt. Nach 7 h enthält das Oxydat 14,6% Epoxid, 31% Hexadecen-1, eine SZ von 19,6 und eine Esterzahl von 6. 50% Paraffinöl waren enthalten, so daß aus dieser Bilanz die bevorzugte Oxydation in Richtung auf Epoxide ersichtlich ist.

Auch beim Einsatz eines technischen Olefingemisches erzielten wir sehr gute Epoxidausbeuten im Verhältnis zum umgesetzten Olefin.

Der Verlauf der Oxydationsreaktion einer Kogasinfraktion mit einem Olefingehalt von 26,8% wird in der Abb. 13 dargestellt. Nach 7 h stehen 20% verbrauchten Olefins 13% Epoxid gegenüber, d. h., daß 65% des umgesetzten Olefins in Epoxid umgewandelt wurden.

4. Zur Zusammensetzung der Oxydate

Für eine technische Anwendung dieser Reaktion interessiert zunächst die Ausbeute an Epoxid berechnet auf umgesetztes Olefin. Im folgenden sind einige Beispiele verschiedener Olefine berechnet.

1. 21 g Dodecen-1 werden mit 19 g Paraffinöl verdünnt und 2 g Decylaldehyd versetzt. T = 130 °C. Nach 2stündiger Reaktionszeit enthält das Gemisch:

Dodecanoxid-1,2	13,5%
Dodecen-1	30 %

Von den eingesetzten 21 g Dodecen-1 sind 9 g umgesetzt worden, daraus sind 5,5 g = 61% Dodecanoxid-1,2 entstanden.

2. 30 g Hexadecen-1 werden mit 28 g Paraffinöl und 2 g Dodecylaldehyd versetzt. T = 150 °C. Nach 5stündiger Reaktionszeit enthält das Oxydat:

Hexadecanoxid-1,2	14,6%
Hexadecen-1	31,2%

Von den eingesetzten 30 g Hexadecen-1 sind 13,8 g umgesetzt worden und 7,5 g = 55% Hexadecanoxid-1,2 entstanden.

3. 17,5 g Decen-1 werden mit 15,5 g Paraffinöl verdünnt und 2 g Nonylaldehyd zugesetzt. T = 130 °C. Nach 1stündiger Reaktionszeit enthält das Gemisch:

Decanoxid	6,9%
Decen-1	36,0%

Von den eingesetzten 17,5 g Decen-1 sind 4,9 g umgesetzt worden und daraus 2,4 g = 49% Decanoxid entstanden.

4. 75 g Kogasin (Kp₁₃: 92–100 °C, 26,8% Olefin der Kettenlänge C₁₂ und C₁₁ enthaltend) und 2 g Nonylaldehyd werden bei 150 °C oxydiert. Nach 1stündiger Reaktionszeit enthält das Gemisch:

C ₁₂ + C ₁₁ -epoxid	6,2%
Olefin (C ₁₂ + C ₁₁)	16,5%

Berechnet auf ein gaschromatographisch ermitteltes Kettenlängenverhältnis von 63,5% C₁₂ und 36,5% C₁₁ sind von den eingesetzten 20 g Olefin 7,6 g umgesetzt worden und daraus 4,8 g = 63% Epoxid entstanden.

Führt man die Oxydation bei einer Temperatur von 130 °C durch, so enthält das Oxydat nach 5 Stunden

$C_{12} + C_{11}$ -epoxid	10,4%
Olefin ($C_{11} + C_{12}$)	9,5%

Von den eingesetzten 20 g Olefin sind 12,7 g umgesetzt worden und daraus 8 g = 63% Epoxid entstanden.

5. 20 g Dodecen-1 werden mit 20 g Diphenyl verdünnt und dem Gemisch 1 g Dodecen-1-ozonid zugesetzt. $T = 130^\circ C$. Nach 7 h enthält das Oxydat

Dodecanoxid-1,2	17%
Dodecen-1	20%

Von den eingesetzten 20 g Dodecen sind 12,6 g umgesetzt worden und daraus 6,3 g = 50% Dodecanoxid-1,2 entstanden.

6. 21 g Dodecen-1 und 21 g Paraffinöl werden unter Wasserkühlung ozonisiert. Die zugeführte Ozonmenge entspricht einer Ozonidmenge von 1 g. Anschließend wird der Reaktor zur Oxydation auf 130 °C hochgeheizt. Nach 4stündiger Reaktionsdauer enthält das Oxydat

Dodecanoxid-1,2	13,5%
Dodecen-1	24,5%

Aus den eingesetzten 21 g Dodecen-1 sind somit 10,7 g umgesetzt worden und daraus 5,7 g = 53% Dodecanoxid-1,2 entstanden.

Der Isolierung des Epoxids aus dem Oxydat stellen sich erhebliche Schwierigkeiten in den Weg. Die Destillation führt zu Verlusten an Epoxid

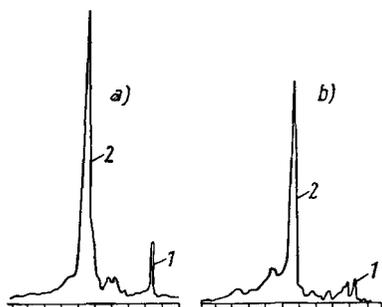


Abb. 14. Säulenfüllung: Reoplex 400, 200°, $b = 2$; 0,40 atü H_2 , Vers. Nr. 88, a) Fraktion 2, b) Fraktion 3, 1: Dodecen-1, 2: Dodecanoxid-1,2

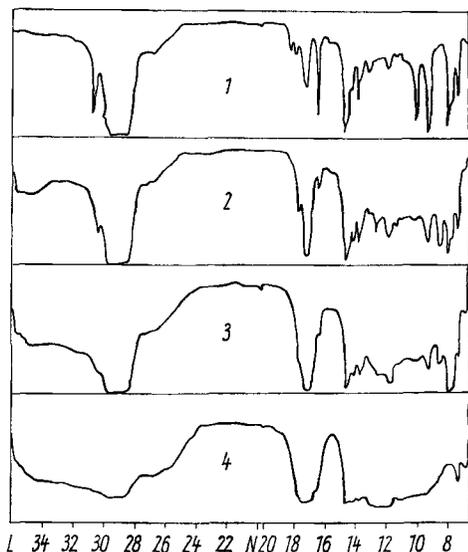


Abb. 15. IR-Spektren, NaCl-Küvette, 0,02 mm. Vers. Nr. 88, Fraktion 1-4

und es gelang außerdem nicht, reines Epoxid durch Destillation an den uns zur Verfügung stehenden Säulen abzutrennen. Die Auftrennung zeigt folgendes Fraktionierungsbeispiel:

		C ₁₂ -Epoxid-%
1. Fraktion:	45— 60° _{0,7mm}	2,6
2. Fraktion:	60— 88° _{0,6mm}	58,0
3. Fraktion:	88—110° _{0,6mm}	26,1
4. Fraktion:	110—120° _{0,6mm}	9,6

In der Abb. 14 sind die Gaschromatogramme zweier epoxidhaltiger Fraktionen (Vers. Nr. 88) dargestellt. Diese Fraktionen sind auch infrarotspektrographisch (Abb. 15) untersucht worden.

Die epoxidhaltigen Fraktionen lassen sich auch durch fraktionierte Destillation an einer Drehbandkolonne nicht anreichern.

Betrachtet man die Gaschromatogramme solcher Fraktionen, so wird deutlich, warum eine Isolierung an unseren Destillationssäulen mit maximal 30 theoretischen Böden nicht möglich ist. Die bei der Oxydation neben dem Epoxid entstehenden Substanzen sind so ähnlich, daß sie selbst bei der gaschromatographischen Trennung noch dicht vor bzw. hinter dem Epoxid auftreten. Durch Zusatz einer Reihe von Testsubstanzen haben wir versucht festzustellen, um welche Substanzen es sich handelt (Abb. 16). Neben der Hauptmenge Dodecanoxid-1, 2 ist noch etwas Dodecen-1 sowie Decanal enthalten. Der Peak kurz nach dem Epoxid kann Dodecen-1-on-3 oder Decanol sein, dahinter der nächste ist identisch mit Dodecen-1-ol-3. Eventuell auf-

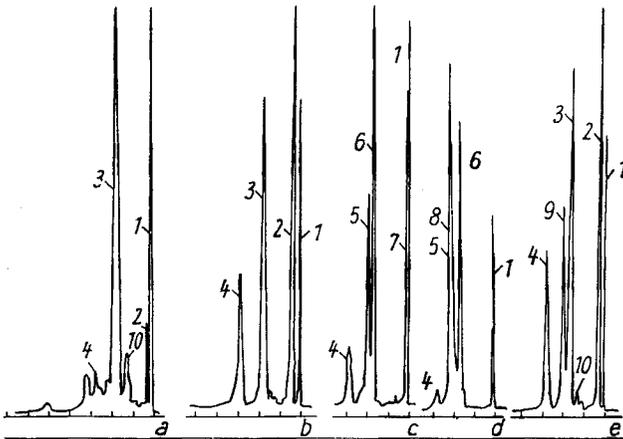


Abb. 16. Säulenfüllung: FFAP — 15% auf Celite, 185°, 4,21/h a) Epoxidfraktion, Kp. 79—92°, Ep = 58%, SZ = 14,6, JZ = 44,8, b) Testsubstanzen: 1 = Cyclohexan 2 = Dodecen-1, 3 = Dodecanoxid-1,2, 4 = Dodecen-1-ol-3, c) 4 + 5 = Dodecen-1-ol-3 oxydiert zu Dodecen-1-on-3, 6 = Dodecanoa-3, 7 = restl. Benzol, d) 8 = Dodecanol, e) 9 = Dodecanol, 10 = Decanol

tretendes Decanol ließ sich an dieser Säule nicht von Dodecen-1-on-3 trennen. Nach $3\frac{1}{2}$ min erscheint noch ein Peak, für den wir keine Identität mit einer Testsubstanz finden konnten, nach 5 min tritt dann freie Fettsäure auf. Das IR-Spektrum dieser Fraktion zeigt eine deutliche Bande bei 840 und 1270 cm^{-1} — das Epoxid, etwas Olefin bei 920 cm^{-1} , etwas OH bei 3450 cm^{-1} und starke Carbonylbanden.

Isoliert man aus einem Oxydat die freien Säuren, so tritt als Hauptmenge Caprinsäure auf, daneben auch Undecan-, Pelargon- bis zur Capronsäure. Auch die Untersuchung der neben Dodecen-1 enthaltenen Kohlenwasserstoffe — allerdings nur in einer Menge von etwa 1% des Oxydats — weist auf Kettenabbau hin, da Decen und Decan, aber auch Nonan und Octan sowie etwas Undecen und Undecan nachzuweisen sind.

An kurzkettigen Verbindungen konnten wir im Gasstrom durch Dinitrophenylhydrazinlösung ein Gemisch von Aldehyden der Kettenlänge C_1 bis etwa C_3 feststellen. Außerdem war auch Ameisen- und Essigsäure enthalten.

Zusammenfassend muß man feststellen, daß die bei der Oxydation neben dem Epoxid entstehenden Carbonyl- und Hydroxylverbindungen, wie Dodecen-1-on-3 und Dodecen-1-ol-3, mit den im Labor zur Verfügung stehenden Destillationskolonnen nicht abgetrennt werden können. Da aber das Epoxid für die Gewinnung von grenzflächenaktiven Stoffen mit anderen Substanzen, wie Aminen usw. umgesetzt wird, kann man das Epoxid auch auf diesem Wege aus seinem Gemisch mit den begleitenden sauerstoffhaltigen Verbindungen abtrennen. Dies war bereits Gegenstand unserer Untersuchung, über das Ergebnis soll getrennt berichtet werden.

5. Diskussion der Versuchsergebnisse

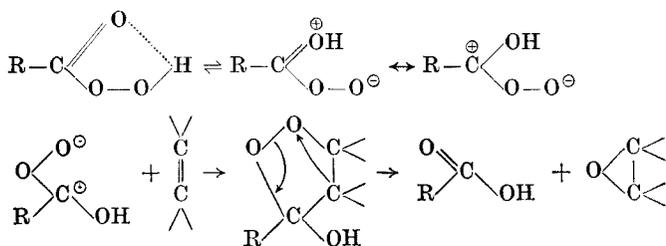
Aus den Versuchsergebnissen kann geschlossen werden, daß höhermolekulare Olefine des Kettenlängenbereiches C_{10} — C_{20} in flüssiger Phase bei einer Temperatur von 110 — 160° unter Einsatz von mit Stickstoff verdünnter Luft bei einem Olefinumsatz unter 50% zum größten Teil in Epoxide überführt werden können. Dabei spielt ein Zusatz von Ozon als Initiator lediglich eine beschleunigende Rolle hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit, darüber hinaus hat er keinen Einfluß auf die Epoxidbildung. Dagegen bewirkt ein Zusatz eines Ozonides eine erhöhte Ausbeute an Epoxid berechnet auf umgesetztes Olefin. Da auch ein Zusatz von Aldehyd eine solche Erhöhung bewirkt, muß daraus geschlossen werden, daß nicht die beim Zerfall des Ozonids entstehenden peroxidischen Radikale bei der Epoxidbildung als entscheidend anzusehen sind, sondern ein anderer Mechanismus der Oxydation einsetzt.

Sowohl BRILL⁹⁾ als auch BASCHKIROW⁶⁾ führen die Epoxidbildung auf eine polare Reaktion zwischen Olefin und Hydroperoxid zurück. Diesen Ansichten können wir uns auf Grund unserer experimentellen Ergebnisse insofern anschließen, als wir ebenfalls eine polare Reaktion zwischen Olefin und einer den aktiven Sauerstoff übertragenden Verbindung annehmen, allerdings nicht der Erklärung von BASCHKIROW, daß diese Reaktion in Analogie zur PRILASHAJEW-Reaktion zur Bildung äquimolarer Mengen an Oxid und ungesättigtem Alkohol führt. In der Arbeit von BASCHKIROW fehlen Angaben, wie die Hydroxylverbindungen neben Epoxid nachgewiesen wurden. Unsere infrarotspektrographischen und gaschromatographischen Untersuchungen des Oxydats geben nur Hinweise auf kleinere Mengen an Dodecen-1-ol-3, keinesfalls gleicher Mengen wie das Epoxid.

Die Feststellung, daß die Epoxidbildung auf eine polare Reaktion zurückzuführen ist, schließt selbstverständlich nicht aus, daß bei der Oxydation des Olefins Radikalkettenreaktionen ablaufen und so beispielsweise die Bildung von Hydroperoxiden zu erklären ist.

Kürzlich haben KWART und HOFFMANN¹⁰⁾ eine Betrachtung des Persäure-Epoxydationsmechanismus publiziert. Sie vergleichen den Epoxydationsmechanismus mit der 1,3-dipolaren Addition. Besonders interessant für die Deutung unserer experimentellen Ergebnisse ist der von ihnen vorgeschlagene Mechanismus der Epoxydation mit Persäuren. Als 1,3-dipolares Reagenz tritt hierbei ein hydroxylsubstituiertes Carbonyloxid — aus der Persäure — auf. Da dieses Carbonyloxid auch als Intermediärprodukt im CRIEGEESEN Ozonisierungsmechanismus auftritt, bewiesen die Autoren ihre Annahme der 1,3-Addition mit der Bildung von Epoxiden durch Reaktion zwischen Olefinen und Ozoniden.

Der von ihnen vorgeschlagene Reaktionsweg sieht folgendermaßen aus:

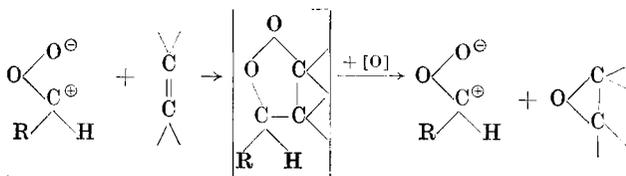


Obwohl es sich hier um eine andere Reaktionsart handelt als bei der Oxydation — es werden molare Mengen Persäure oder Ozonid bei -78° umgesetzt —, so könnte doch auch bei unserer Epoxydation das Carbonyloxid als Intermediärprodukt eine entscheidende Rolle spielen. Das setzt allerdings

⁹⁾ W. F. BRILL u. N. INDICTOR, J. org. Chemistry **29**, 710 (1964).

¹⁰⁾ H. KWART u. D. M. HOFFMANN, J. org. Chemistry **31**, 419 (1966).

voraus, daß bei Anwesenheit von Sauerstoff der Zerfall des Anlagerungsproduktes wieder zum Carbonyloxid führt.



Das würde die erhöhte Ausbeute an Epoxid sowohl bei der Zugabe von Ozonid als auch bei Carbonyl erklären. Die Epoxidbildung ohne diese Zusätze wäre durch Oxydation des während der Reaktion gebildeten Aldehyds zum Carbonyloxid denkbar.

Die von KWART und HOFFMANN beobachtete Epoxydierung eines Olefins mit Ozoniden hatten wir auch vermutet, konnten sie aber bei unseren langkettigen und daher schwer epoxydierbaren Olefinen nicht finden. Die Autoren haben geradkettige Olefine nicht in ihre Untersuchungen einbezogen. Ob das Intermediärprodukt Carbonyloxid eine entscheidende Rolle spielt, können nur eingehende Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus klären. Sicher dürfte aber auf jeden Fall die Annahme eines polaren Mechanismus der Epoxydierungsreaktion sein, bei dem Carbonyl ein wichtiges Zwischenglied darstellt.

Für die infrarotspektrographischen und gaschromatographischen Untersuchungen danke ich meinen Kollegen Dr. G. KRETZSCHMAR und Dr. F. FALK, für gewissenhafte und selbständige experimentelle Arbeiten meiner Mitarbeiterin Frau CHRISTINE GARKISCH.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Dezember 1967.