

Bericht der übersandten KohlenwasserstoffePentadecen-7

Um die Reinheitsprüfung unbekannter Olefine vorzunehmen, haben wir hier in Göttingen die Gesetzmäßigkeiten der Raman-Spektren von Olefinen untersucht. Dabei ist es uns gelungen, einen weitgehenden Einblick in diese Spektren zu tun und darauf gründend sichere Voraussagen über die Spektren unbekannter Olefine zu machen. Wir konnten dies bereits an einer großen Zahl von Beispielen anwenden und haben es auch auf das Pentadecen-7 mit Erfolg angewandt.

Nach unseren Anschauungen setzt sich das Spektrum des Pentadecens-7 zusammen aus den charakteristischen Schwingungen der cis- bzw. trans-substituierten Doppelbindungen und den Schwingungen der beiden daran substituierten Alkylreste n-Hexyl, bzw. n-Heptyl. In Tabelle 1 ist das so konstruierte Spektrum dem gemessenen Ihrer Substanz gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt zunächst, daß von den 39 experimentell gemessenen Linien 51 innerhalb einer Fehlergrenze von $+ 10 \text{ cm}^{-1}$ mit der Voraussage übereinstimmen, meistens auch sehr gut mit der Intensität. Wählt man die Fehlergrenze etwas größer, ungefähr 20 cm^{-1} , so passen weitere 4 Linien. Dabei ist zu bedenken, daß an der Stelle der zwei vorausgesagten Linien 820 und 848, die sehr nahe zusammenliegen, leicht deren Mittelwert beobachtet wird. Es bleiben demnach als nicht vorausgesagte Linien 466(2), 934(1), 1707(0), 1758(0), von denen die Mehrzahl sehr schwach ist und bei wiederholten Messungen nur einmal beobachtet wurde. 934(1) spricht für eine Verunreinigung durch verzweigte Ketten, 1707 spricht für eine minimale Verunreinigung durch ein Keton bzw. Aldehyd, 1758(0) könnte einem Säurechlorid angehören. Schwieriger ist die Frage zu beantworten, ob Olefine dazwischen sind, bei denen die Doppelbindung sich verlagert hat. Das Pentadecen-6, das wohl als nächstes in Frage käme, hat in den Frequenzen über 700 große Ähnlichkeit mit Pentadecen-7, aber in den niederen Frequenzen weichen sie voneinander ab. Es paßt das gefundene Spektrum viel besser auf Pentadecen-7. Die überzählige Linie 468(2) paßt auch nicht auf das Pentadecen-6. Bei der großen Ähnlichkeit der beiden Spektren kann aber eine Verunreinigung mit diesem Olefin mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Zusammenfassung

Das Spektrum des als Pentadecen-7 übersandten Kohlenwasserstoffs entspricht weitgehend den Erwartungen und zwar einem Gemisch der cis- trans-Isomeren in ungefähren Verhältnis 1:3. Die Probe ist wahrscheinlich verunreinigt mit etwas verzweigten Olefinen und eventuell mit etwas Keton bzw. Aldehyd.

Monadecen - 1

Auch von dieser Substanz wurden mehrere Aufnahmen gemacht. Unsere früheren Erfahrungen an so langkettigen Kohlenwasserstoffen wurden bestätigt. Es gelang nur unvollständige Spektren zu erzielen mit vielen fragwürdigen Linien (Intensität 0):

170(3), 235(0), 558(0), 649(0), 850(0), 901(1), 995(0), 1039(0), 1052(5)
- 1079(5) - 1099(5), 1128(1), 1219(0), 1300(5), (1571(1)), 1436(8),
1455(7), 1639(4), 2850(5), 2886(4), 2914(3).

Aus den oben angeführten Gründen konnten nicht mehr sämtliche für die Doppelbindung des Monadecen-1 charakteristischen Linien: 436(-), 631(+), 912(+), 1296(+), 1416(-), 1642(+), 3000(-) und 3080(-) beobachtet werden. Die vorhandenen Linien beweisen das Vorliegen eines Kohlenwasserstoffs mit nur endständigen unverzweigten Doppelbindung. Die Anwesenheit von Olefinen mit mittelständiger Doppelbindung ist innerhalb der Fehlergrenze, die hier all rdings schon mit 5-10% anzusehen ist, auszuschließen. Da die Linien für Verzweigungen nicht beobachtet wurden, so ist auch deren Gegenwart, allerdings nur innerhalb der obigen Fehlergrenze, auszuschließen.

Zusammenfassung:

Alle gemessenen Linien entsprechen den Erwartungen für ein Monadecen-1. Innerhalb der Fehlergrenze der Methode, die bei diesen hochmolekularen Kohlenwasserstoffen allerdings ziemlich groß ist (5-10%), konnte kein Nachweis für Verzweigungen beobachtet werden.

Raman-Spektrum von 15-7 en

T a b e l l e 1

n-Hexyl	n-Heptyl	trans	cis	Zusammen	gefunden
		210		210	208(1)
	233(2)			233(2)	233(3)
257(7)	260(4)			260(4)	260(2)
	277(3)			277(3)	290(5)
	323(1)			323(1)	324(0)
	347(2)			347(2)	
360(4)				360(4)	356(1)
402(2)	404(2)		395	403(2)	411(3)
					466(2)
494(0)	506(2)	490		490	
				506(2)	514(0)
	585(0)		583	585(0)	
					(577(0))
			694		
					724(1)
		749		749	
768(2)				768(1)	775(2)
817(3)	826(4)			826(5)	835(2)
872(4)	881(3)			881(4)	
897(5)	906(1)			906(4)	905(2)
935(6)	992(1)	932	932	935(6)	932(4)
					954(1)
			969	969	971(1)
993(1)	994(5)			993(3)	991(0)
1017(4)	1007(3)			1020(1)	1017(4)
1017(4)	1013(3)			1011(1)	1010(5)
1017(4)	1015(4)			1013(1)	1010(7)
1111(3)	1114(3)			1111(3)	1114(6)
1208(2)	1202(3)			1201(3)	1187(2)
1210(2)				1210(3)	
	1220(1)				
1241(2)			1239	1241(1)	1235(3)
1298(18)	1298(8)	1290		1298(13)	1296(7)
		1377	1377	1377	1374(1)
1427(15)	1427(10)			1427(15)	1426(15)
1458(12)	1458(13)			1456(11)	1456(11)
			1438	1438	1438(1)
					1438(1)

Polysaccharide Hebesile 1

n-Ortyl	n-He-tyl	trans	cis	Zuckerman	ofunder
					1707(0)
					1758(0)
2722(1)	2727(3)			2725(3)	2732(2)
2851(19)	2852(13)			2852(16)	2850(12)
2830(7)	2877(25)			2879(10)	2885(10)
2896(20)	2902(13)			2899(17)	2900(12)
2933(19)	2930(13)			2932(16)	2931(10)
2963(5)	2962(4)			2963(15)	2964(5)
		3000	3000	3000	3003(4)

Pentadecen - 1

Verschiedene Aufnahmen der Probe ergaben im Mittel folgendes Spektrum:

197(0), 237(2), 315(0), 426(2), 571(0), 635(1), 854(2b), 907(6b),
(944(0)), 988(1), 1018(3), 1066(11), 1086(11), 1129(4), 1214(0),
1252(0), 1300(17), (1352(1)), (1378(2)), 1417(5), 1437(17), 1458(17),
1512(1), 1642(11), 2727(4), 2848(14), 2890(15), 2910(14), 2937(12),
2965(3), 2998(5), 3078(4).

Sämtliche charakteristischen Linien eines Olefins mit endständiger Doppelbindung, ohne Verzweigung an der Doppelbindung und am α -ständigen C-Atom sind vorhanden: 436, 631, 912, 1296, 1416, 1642, 3000 und 3080 cm^{-1} . Mit großer Sicherheit kann die Gegenwart (ungefähr 1-2 %) aller Olefine mit nicht endständiger Kohlenstoff-Doppelbindung ausgeschlossen werden, da nur 1642 cm^{-1} als Doppelbindungslinie beobachtet wurde.

Schwieriger ist aus dem Spektrum die Frage zu beantworten, ob die Kohlenwasserstoffkette verzweigt ist, bzw. mit verzweigten verunreinigt ist. Die beiden gemessenen Linien 944(1) und 1358(1) sprechen für die Gegenwart von Verzweigungen in der Kette. Dafür spricht auch die Tatsache, daß von diesen beiden Linien nur 1345(0) als sehr schwache Linie in der Pentadecen-1-Probe von F.W.Schmidt gemessen wurde. Der Schluß auf diese Verzweigungen ist nicht vollständig sicher, aber alle bisherigen Erfahrungen sprechen dafür.

Z u s a m m e n f a s s u n g :

Das Spektrum der übersandten Probe beweist das Vorliegen eines Pentadecans mit ausschließlich endständigen Doppelbindungen. Für die Anwesenheit von wenig verzweigten Ketten ergeben sich einige Anhaltspunkte.

14-3-Methyl-1-en

Das im nachfolgenden mitgeteilte Raman-Spektrum des Olefins wurde aus mehreren Aufnahmen und Auswertungen gemittelt:

218(2), 246(2), 288(0), 309(0), 337(2), 406(0), 496(1), 540(2), 595(0), 687(2), 742(1), 803(1), 836(2), 881(1), 911(5b)d?, 987(2), 1032(2), 1067(5), 1084(5), 1122(2), 1143(2), 1191(0), 1235(0), 1298(10b)d?, 1354(0), (1377(1)), 1413(1), 1436(11), 1457(11), 1638(6), 2850(7), 2889(7), 2925(6), 2959(2), 2997(3), 3082(2).

Von den charakteristischen Linien einer endständigen unverzweigten Doppelbindung: 436, 631, 912, 1296, 1416, 1642, 3000 und 3080 cm^{-1} fehlen die beiden ersten. Nach unseren Beobachtungen, die am 3-Methyl-buten-1, 3-Methyl-penten-1 und am 3,3-Dimethylbuten-1 fehlen diese Linien nur bei Verzweigung am 3. C-Atom. Bei Verzweigungen, die weiter ab von der Doppelbindung liegen, werden diese Linien nicht gestört. Dagegen treten bei Verzweigungen an der Doppelbindung selbst stärkere Veränderungen aller charakteristischen Linien auf. Diese Tatsachen können deshalb bereits als sichere Bestätigung für das Vorliegen des 3-Methyl-tetradecens-1 angesehen werden. Als weitere Bestätigung darf das Auftreten einer Linie bei 320, 500 und 670 cm^{-1} gedeutet werden, die bisher bei allen Olefinen mit der Gruppierung

$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{C} \end{array}$ gefunden wurden.

Mit Sicherheit kann die Gegenwart von Olefinen mit mittelständiger Doppelbindung und mit endständiger, aber verzweigter Doppelbindung innerhalb der Fehlergrenze von ungefähr 2 % ausgeschlossen werden. Schwieriger wiederum ist die Gegenwart von, in der Kette verzweigten Produkten auszuschließen. Lediglich die sehr schwache Linie 1354(0) gibt einen schwachen Hinweis in dieser Richtung.

Z u s a m m e n f a s s u n g :

Das gefundene Spektrum entspricht vollständig den Erwartungen für das 14-3-Methyl-1-en. Für die Gegenwart anderer Olefine ergibt sich kein zwingender Hinweis. Lediglich geringe Mengen noch in der Kette verzweigter Olefine können enthalten sein.

2-Pentadecylen a und b:

Auch hier wurden die Spektren der beiden übersandten Proben durch Mittelbildung aus mehreren Aufnahmen erhalten. Die beiden Spektren zeigen in den wesentlichen und stärkeren Linien weitgehende Übereinstimmung, sodaß zunächst das gemeinsame erläutert werden soll. Mit Ausnahme von den cis-Linien 694 und 1259 sind in beiden Proben sämtliche Linien der cis- und trans-substituierten Doppelbindung vorhanden. Aus dem nur noch geschätzten Intensitätsverhältnis 1655 (cis) : 1670 (trans) muß der Schluss gezogen werden, daß in Probe a mehr cis vorhanden ist, als in Probe b. Der Schätzung folgend würde man ungefähr sagen in Probe a 20-30 %, in Probe b 10 % cis neben trans. In den beiden Proben ist mit großer Sicherheit die Gegenwart eines Olefins mit endständiger Doppelbindung, also Pentadecen-1 auszuschließen, natürlich innerhalb der Fehlergrenze der Methode. Schwieriger ist die Frage nach der Gegenwart von Pentadecen-3 usw. zu beantworten, da die charakteristischen Schwingungen der Doppelbindung in all diesen Fällen die gleichen sind. Der Unterschied liegt in den Schwingungen der an der Doppelbindunghängenden Alkylreste, also beim Pentadecen-2: Methyl und n-Dodecyl, beim Pentadecen-3: Ethyl und n-Undecyl, bei Pentadecen-4: n-Propyl und n-Decyl. Nun kennen wir ungefähr die Schwingungen von n-Decyl-, n-Undecyl- und n-Tridecyl- und einigen höheren. Diese zeigen unter sich nur minimale Unterschiede und vor allem kaum mehr systematische Unterschiede, sodaß unsere Voraussage für den n-Dodecyl-Rest schon sehr fragwürdig ist und damit auch unsere Voraussage für das Pentadecen-2. Die Anwesenheit einer größeren Menge von Pentadecen-4 können wir mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ausschließen, da der darin enthaltene n-Propylrest eine Linie bei 1096 cm^{-1} besitzen muß, die nicht beobachtet wurde. Dagegen können wir keine Entscheidung zwischen Pentadecen-2 und Pentadecen-3 fällen, da unsere Voraussage für beide Olefine zu ähnlich ist. Deshalb ist es auch schwer, die an und für sich geringen Unterschiede zwischen den beiden Spektren a und b sicher auszudeuten. In beiden Spektren ergeben sich Andeutungen für Verzweigungen in der Kette: a (733 und 1350), b (930 und 1344).

Zusammensetzung:

Beide Spektren entsprechen den unsicheren Erwartungen für Pentadecen-2. In beiden Fällen handelt es sich um ein Gemisch von cis- trans-Isomeren, bei a im ungefähren Verhältnis 1 : 5, bei b 1 : 6. Über die Gegenwart von Pentadecen-3 läßt sich weder positiv noch negativ etwas aussagen, ebenso wenig wie über den Unterschied der beiden Spektren. Andeutungen in den Spektren sprechen für gelegentliche Verzweigungen der Ketten.

Raman-Spektrum von 15-2 en

T a b e l l e 2

trans	cis	Dodecyl.	Voraussage für Penta- decen-2	gef. a	gef. b
210		195(0)	195(0)		
		235(4)	210 235(4)	200(1) 225(1) 313(2)	204(1) 237(2) 311(1)
490	395		395 490	406(3) 484(2)	377(1) 402(1) 493(1)
749	583 694	581(0)	582 694 794	536(1) 596(1) 673(0) 733(0)	601(2)
		855(4)	855(4)	771(1) 808(0) 839(2)	763(1) 850(1)
882	882		882	868(1) 896(5)	893(1)
	969		969	961(2)	930(1)
		990(1)	990(1)	1003(0)	964(1) 999(1)
		1066(10)	1066(10)	1024(2b)	1032(2)
		1084(10)	1084(10)	1067(5)	1065(4)
		1127(5)	1127(5)	1033(5)	1032(6)
		1210(0)	1210(0)	1123(4)	1123(2)
1302	1259		1259	1184(1)a?	1185(2)
		1300(20)	1300(20)	1255(2)	1226(0)
1377	1377		1377	1302(10b)	1301(14)
		1438(20)	1438(20)	1350(1)	1344(1)
		1457(15)	1457(15)	1373(3)	1373(4)
		1509(1)	1509(1)	1436(10)	1436(14)
1673	1658		1658	1459(9)	1455(14)
		2727(6)	2727(6)	1533(1)	1655(1)
		2850(14)	2850(14)	1655(1)	1655(1)
		2891(18)	2891(18)	1668(5)	1672(6)
		2913(12)	2913(12)	2734(1)	2735(1)
		2936(10)	2936(10)	2852(3)	2853(12)
		2962(2)	2962(2)	2886(6)	2890(16)
3030	3010		3010	2898(5)	2907(3)
				2930(5)	2932(9)
				2963(2)	2961(1)
				3024(2)	3006(1)