

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

72. Jahrg. Nr. 11. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 1893—2041 — 8. November

319. Albert Wolfgang Schmidt, Gerhard Hopp und Viktor Schoeller: Darstellungsweise und physikalische Daten von Monoalkylbenzolen.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 27. Juli 1939.)

Anschließend an unsere Veröffentlichung über: „Chemische Konstitution und Viscosität bezogen auf Benzolkohlenwasserstoffe mit längeren Seitenketten“¹⁾ geben wir die Darstellung und die physikalischen Daten der von uns bearbeiteten Monoalkylbenzole an. Ursprünglich war unsere Absicht, in erster Linie nur die Viscositäts-Temperaturabhängigkeit in der homologen Reihe zu untersuchen. Wie wir bereits in der vorhergehenden Veröffentlichung nachweisen konnten, ändert sich die Viscosität sowie deren Abhängigkeit von der Temperatur homolog. Bei der Betrachtung der physikalischen Eigenschaften, wie Dichte und Refraktion, konnten wir bei unseren Werten ein ebenso homologes Verhalten feststellen. Beim Vergleich der von uns erhaltenen Daten mit den im Schrifttum angegebenen zeigten sich mehr oder weniger große Unterschiede, eine Beobachtung, die H. I. Waterman in seiner Arbeit: „Die Reinheit einiger in der Literatur beschriebenen hochmolekularer Kohlenwasserstoffe“²⁾ ebenfalls gemacht hat.

Wenn man die Refraktion bzw. die Dichte der Monoalkylbenzole als Abszisse und die Kohlenstoffzahl der Seitenkette als Ordinate aufträgt, so liegen die von uns erhaltenen Werte alle auf einer Kurve, während die dem Schrifttum entnommenen Daten stark streuen. Diese Tatsache macht es wahrscheinlich, daß die von uns dargestellten Körper einen größeren Reinheitsgrad aufweisen und es scheint uns angezeigt, die Daten sowie die von uns angewandte Darstellungsweise anzuführen.

Zur Darstellung monoalkylierter Benzole kann man nach der Methode von Fittig-Wurtz sowie Friedel-Crafts arbeiten. Bei der Synthese nach

¹⁾ A. W. Schmidt, G. Hopp u. V. Schoeller, *Öl und Kohle* **14**, Heft 46, S. 985—990, Dez. 1938.

²⁾ H. J. Waterman u. J. J. Leendertse, *Journ. Instn. Petrol. Technologists* **25**, 89—99, Febr. 1939.

Friedel-Crafts geht man entweder von Alkylchloriden oder von Säurechloriden aus. Der Weg über die Alkylchloride führt zwar rascher zum Ziel, birgt aber die Gefahr in sich, isomere Körper entstehen zu lassen. Die Trennung bzw. Reinigung der erhaltenen Produkte wird dadurch sehr erschwert. Wir wählten daher den Weg über die Säurechloride, der zu Ketonen führt, die durch Destillieren oder Umkrystallisieren leicht zu reinigen sind. Die Reduktion der Ketone stellt den schwierigsten Teil des Herstellungsganges dar. Zuerst wurde die Reduktion nach Clemmensen versucht. Die Ergebnisse, die wir erhielten, waren unbefriedigend. Es entstanden ungesättigte Verbindungen und Öle, wahrscheinlich Styrole und ihre Kondensationsprodukte. Bei dieser Methode scheinen geringe Verunreinigungen des Zinks und der Salzsäure eine Rolle zu spielen. Versuche mit Rohzink oder Zink-Cadmium sowie mit roher Salzsäure, die wir zur Klärung obiger Zusammenhänge unternahmen, verliefen erfolglos, so daß wir unser Interesse einer anderen Methode zuwandten und in der Methode von Kishner und Wolff ein brauchbares Darstellungsverfahren fanden. Zur Reduktion wurde das Keton mit Natriumäthylat und Hydrazinhydrat im Autoklaven 12 Stdn. auf 180° erhitzt. Der entstandene Kohlenwasserstoff wurde nach Reinigung durch Destillation längere Zeit mit Natrium behandelt, über Bleicherde filtriert und durch erneute mehrmalige Destillation sorgfältig gereinigt. Bei der Reduktion nach Kishner und Wolff kann man sowohl die Komponenten (Keton, Natriumäthylat und Hydrazinhydrat) gemeinsam erhitzen, als auch durch bloße Zugabe des Hydrazinhydrats das Hydrazon bilden, das dann durch Erhitzen mit Natriumäthylat zum Kohlenwasserstoff aufgespalten wird. In manchen Fällen erwies sich die zweite Arbeitsweise als zweckmäßiger. Im folgenden geben wir an einem Beispiel die allgemeine Arbeitsweise an.

Darstellung der Ketone: 1 Mol Säurechlorid wird in 1 l trockenem Benzol gelöst und portionsweise 1.5 Mol AlCl_3 eingetragen. Nach Zugabe des gesamten AlCl_3 wird auf dem Wasserbad längere Zeit erwärmt, sodann unter Zufügen von 100 ccm 12-n. HCl auf Eis gegossen, das Benzol mit Wasserdampf abgeblasen, das Keton ausgeäthert und destilliert. Bei den höheren Homologen wird statt der Destillation umkrystallisiert. Ausb. 80—90% Reinketon.

Reduktion: 1 Mol Keton, 1.25 Mol Hydrazinhydrat und 1.5 Mol Natriumäthylat werden im Autoklaven 12 Stdn. auf 180° erhitzt, nach Verdünnen ausgeäthert und fraktioniert destilliert. Der rohe Kohlenwasserstoff wird mit Natrium oder Natrium-Kalium versetzt und in der Wärme längere Zeit geschüttelt. Nach Filtrieren über Bleicherde wird mehrmals fraktioniert, bis mit Natrium keine Verfärbung und Gasentwicklung mehr eintritt. Ausbeute an reinem Kohlenwasserstoff 40—50%, berechnet auf Ausgangsprodukt.

Im folgenden geben wir die physikalischen Daten und die Werte der Verbrennungen an.

Propylbenzol, C_9H_{12} . — Sdp.₁₁ 47—49°, n_D^{20} 1.4922, d_4^{20} 0.8617, d_4^{30} 0.8541.

Mol.-Refr. 40.446 (ber. 40.261).

16.52 mg Subst.: 54.52 mg CO_2 , 15.10 mg H_2O .

C_9H_{12} . Ber. C 89.55, H 10.44. Gef. C 89.76, H 10.23.

Butylbenzol, $C_{10}H_{14}$. — Sdp.₁₂ 66–68°, n_D^{20} 1.4899, d_4^{20} 0.8613, d_4^{20} 0.8535.
Mol.-Refr. 45.038 (ber. 44.779).

4.062 mg Sbst.: 13.270 mg CO_2 , 3.800 mg H_2O .

$C_{10}H_{14}$. Ber. C 89.46, H 10.54. Gef. C 89.20, H 10.47.

Amylbenzol, $C_{11}H_{16}$. — Sdp.₁₂ 87°, n_D^{20} 1.4887, d_4^{20} 0.8600, d_4^{20} 0.8526.

Mol.-Refr. 49.682 (ber. 49.397).

23.92 mg Sbst.: 76.22 mg CO_2 , 22.31 mg H_2O .

$C_{11}H_{16}$. Ber. C 89.19, H 10.81. Gef. C 89.25, H 10.72.

Hexylbenzol, $C_{12}H_{18}$. — Sdp.₁₂ 97.5–101°, n_D^{20} 1.4868, d_4^{20} 0.8592, d_4^{20} 0.8524.

Mol.-Refr. 54.256 (ber. 54.015).

20.00 mg Sbst.: 65.01 mg CO_2 , 19.65 mg H_2O .

$C_{12}H_{18}$. Ber. C 88.63, H 11.37. Gef. C 88.65, H 11.64.

Tafel I.

Kohlenwasserstoff	d_4^{20} Eigene Werte	Literatur- Werte	n_D^{20} Eigene Werte	Literatur- Werte
Äthylbenzol	0.8681	0.8669 ³⁾	1.4951	1.4960 ³⁾ *
Propylbenzol	0.8617	0.8617 ⁴⁾	1.4922	1.4925 ⁸⁾
Butylbenzol	0.8613	0.8612 ⁵⁾	1.4899	1.4936 ⁵⁾
Amylbenzol	0.8600	0.8662 ⁵⁾	1.4887	1.4943 ⁵⁾
		0.8602 ⁶⁾ *		1.4840 ⁶⁾ *
Hexylbenzol	0.8592	0.8613 ⁵⁾	1.4868	1.490 ⁵⁾
		0.8601 ¹⁰⁾		
Heptylbenzol	0.8590	0.8570 ⁵⁾	1.4860	1.4865 ⁵⁾
		0.8610 ⁶⁾ *		1.4850 ⁶⁾ *
		0.8640 ¹¹⁾		
Octylbenzol	0.8582	0.8598 ⁶⁾ *	1.4851	1.4854 ⁶⁾ *
		0.8583 ¹¹⁾		
Nonylbenzol		0.8630 ⁶⁾ *		
Decylbenzol		0.8637 ⁶⁾ *		1.4856 ⁶⁾ *
Undecylbenzol		0.8599 ⁶⁾ *		1.4823 ⁶⁾ *
Dodecylbenzol	0.8564		1.4822	
Tetradecylbenzol	0.8559		1.4813	
Hexadecylbenzol	0.8558	0.8644 ⁶⁾ *	1.4814	1.4833 ⁶⁾ *
		0.8614 ¹²⁾		1.4807 ¹¹⁾
Octadecylbenzol		0.8568 ⁷⁾ *		1.4832 ⁷⁾ *
		0.8563 ⁹⁾		1.4828 ⁹⁾
Docosylbenzol		0.8548 ⁷⁾ *		1.4826 ⁷⁾ *

³⁾ T. Martin, Journ. Chim. physique **23**, 758 [1926].

⁴⁾ Th. Shipley, Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 996 [1916] u. **41**, 2008 [1919].

⁵⁾ v. Braun u. Deutsch, B. **45**, 2181 [1912].

⁶⁾ M. D. Tilitschew u. K. S. Kuryndin, C. **1931** I, 2560.

⁷⁾ Mikeska, Industrial and Engineering Chemistry **28**, Nr. 8 August 1936.

⁸⁾ Cotton u. Mouton, Ann. chim. [8] **28**, 214 [1913].

⁹⁾ Suida u. Gemassmer, B. **72**, 1173 [1939].

¹⁰⁾ I. Simon, Bull. Soc. chim. Belg. **38** 47-70 [1929].

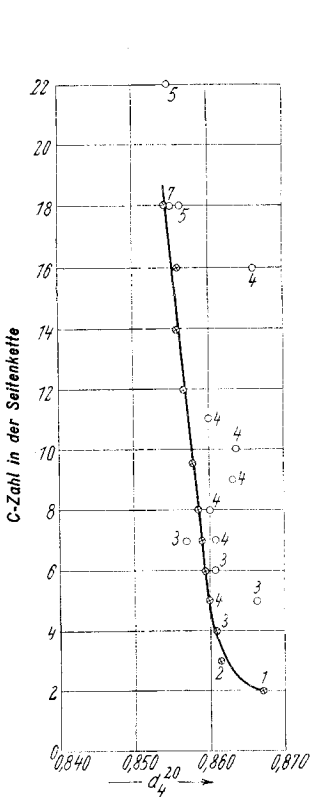
¹¹⁾ F. Eisenlohr, u. L. Schütz. B. **57**, 1808 [1924].

¹²⁾ Kraft u. Göttig, B. **21**, 3181 [1888].

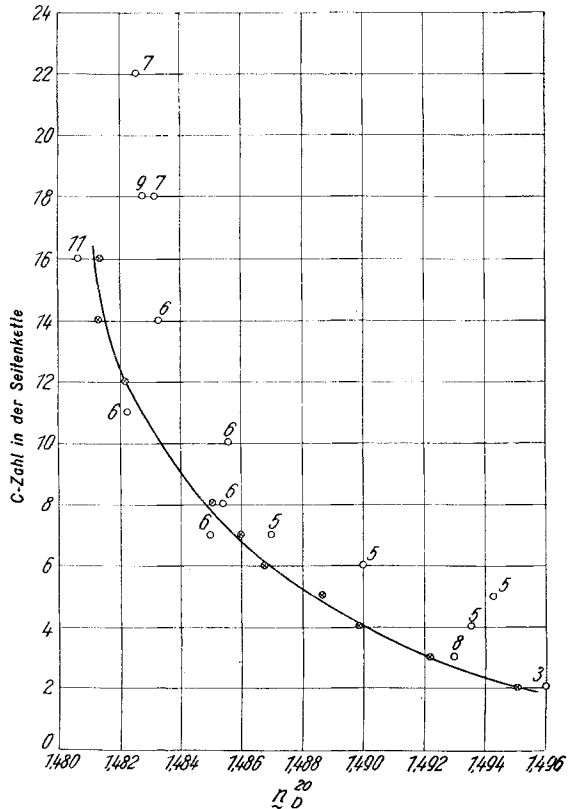
*) bedeutet: von uns auf 20° umgerechnet.

Tafel 2. Die Messung der Viscosität erfolgte im Viscosimeter nach Ubbelohde (mit Ubbelohde-Tafel in Engler-Grade
a = nicht gemessen

Kohlenwasserstoff	10°		20°	
	est.	° E.	est.	° E.
Äthylbenzol	0.863	—	0.762	—
Propylbenzol	1.140	1.019	0.948	1.000
Butylbenzol	1.395	1.052	1.19	1.026
Amylbenzol	1.85	1.103	1.547	1.069
Hexylbenzol	2.31	1.151	1.91	1.109
Heptylbenzol	2.968	1.214	2.39	1.159
Octylbenzol	3.72	1.282	2.93	1.210
Dodecylbenzol	8.507	1.697	6.294	1.504
Tetradecylbenzol	12.33	2.05	8.97	1.738
Hexadecylbenzol	b	b	12.29	2.05
			b	b



Abbild. 1. d_4^{20} der n-Alkylbenzole.



Abbild. 2. ρ_D^{20} der n-Alkylbenzole.

hängendem Niveau). Die bei der Messung erhaltenen Centistokes wurden nach der umgerechnet.

b = liegt unter dem Stockpunkt

30°		40°		50°		60°		70°		80°	
cst.	° E.	cst.	° E.	cst.	° E.	cst.	° E.	cst.	° E.	cst.	° E.
0.679	—	0.614	—	0.558	—	0.510	—	0.472	—	a	—
0.870	—	0.772	—	0.693	—	0.629	—	a	—	a	—
1.034	1.004	0.911	—	0.817	—	0.736	—	0.666	—	0.607	—
1.322	1.042	1.15	1.020	1.016	1.002	0.910	—	0.811	—	a	—
1.605	1.076	1.383	1.050	1.208	1.028	1.073	1.010	0.955	1.000	a	—
2.001	1.119	1.681	1.084	1.465	1.059	1.278	1.037	1.126	1.017	1.012	1.001
2.407	1.161	2.000	1.119	1.73	1.090	1.496	1.064	1.316	1.042	1.175	1.024
4.843	1.379	3.896	1.298	3.197	1.235	2.673	1.186	2.287	1.149	1.970	1.116
6.70	1.539	5.29	1.418	4.26	1.329	3.53	1.265	2.97	1.214	a	—
8.98	1.738	6.89	1.555	5.51	1.437	4.42	1.343	3.71	1.281	3.10	1.226

Heptylbenzol, $C_{13}H_{20}$. — Sdp.₁₂ 116—118°, n_D^{30} 1.4860, d_4^{20} 0.8592, d_4^{30} 0.8522.

Mol.-Refr. 58.878 (ber. 59.233).

21.53 mg Sbst.: 69.80 mg CO₂, 22.45 mg H₂O.

$C_{13}H_{20}$. Ber. C 88.63, H 11.37. Gef. C 88.42, H 11.64.

Octylbenzol, $C_{14}H_{22}$. — Sdp.₁₂ 131—134°, n_D^{30} 1.4851, d_4^{20} 0.8582, d_4^{30} 0.8512.

Mol.-Refr. 63.460 (ber. 63.251).

18.54 mg Sbst.: 60.05 mg CO₂, 18.92 mg H₂O.

$C_{14}H_{22}$. Ber. C 88.42, H 11.58. Gef. C 88.34, H 11.42.

Dodecylbenzol, $C_{18}H_{30}$. — Sdp.₁₂ 183—185°, n_D^{30} 1.4822, d_4^{20} 0.8564, d_4^{30} 0.8502.

Mol.-Refr. 81.992 (ber. 81.723).

24.32 mg Sbst.: 78.06 mg CO₂, 26.78 mg H₂O.

$C_{18}H_{30}$. Ber. C 87.80, H 12.09. Gef. C 87.54, H 12.09.

Tetradecylbenzol, $C_{20}H_{34}$. — Sdp._{0.5} 153°, n_D^{30} 1.4813, d_4^{20} 0.8559, d_4^{30} 0.8496.

Mol.-Refr. 91.243 (ber. 90.959).

23.27 mg Sbst.: 74.66 mg CO₂, 25.87 mg H₂O.

$C_{20}H_{34}$. Ber. C 87.59, H 12.41. Gef. C 87.50, H 12.44.

Hexadecylbenzol, $C_{22}H_{38}$. — Sdp._{0.1} 171°, n_D^{30} 1.4814, d_4^{20} 0.8558, d_4^{30} 0.8493.

Mol.-Refr. 100.3 (ber. 100.50).

21.37 mg Sbst.: 68.54 mg CO₂, 24.13 mg H₂O.

$C_{22}H_{38}$. Ber. C 87.33, H 12.67. Gef. C 87.47, H 12.64.

Die Tafel 1 und die dazugehörigen Abbildungen 1 und 2 geben die gefundenen Werte für die Dichte d_4^{20} und die Brechungsindizes n_D^{20} wieder. Gleichzeitig führen wir einen Teil der uns zugänglichen Werte dieser Daten aus dem Schrifttum an.

Die Tafel 2 zeigt Viscositätswerte in cst. und Engler-Graden.