

64. A. W. Schmidt und A. Gemassmer: Über physikalische Daten von Monoalkyl-cyclopenten und -cyclopentanen.

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

(Eingegangen am 26. Februar 1940.)

Im Verfolg unserer weiteren Arbeiten über die synthetische Darstellung von Körpern, die mit Mineralschmierölen im Zusammenhang stehen können, haben wir die Reihe der Alkylcyclopentene und Alkylcyclopentane dargestellt und untersucht. Ähnlich wie in unserer Arbeit über Monoalkylbenzole¹⁾ haben wir auch diese Körper, soweit sie für unsere Arbeiten interessant waren, rein dargestellt und auf ihre physikalischen Daten untersucht. Die Daten der nicht von uns rein dargestellten Körper haben wir aus der Literatur entnommen und versucht, in die Kurven einzutragen, die sich aus unseren synthetisierten Produkten ergaben.

Auch hier muß wieder festgestellt werden, daß die Literaturangaben außerordentlich schwanken und die in der Literatur gefundenen Werte sich vielfach schlecht in den Kurvenverlauf, den wir auf Grund unserer Untersuchungen aufstellen konnten, einfügen. Die von uns gewählte Darstellungsweise der Cyclopentene sowie die sich anschließende Hydrierung zu Cyclopentanen wird im folgenden kurz geschildert.

Darstellungsweise von Monoalkylcyclopentanen: Die Darstellung erfolgt nach der Synthese von Grignard aus den reinen Alkylchloriden und Cyclopentanon. Der entstehende tertiäre Alkohol wird durch Wasserabspaltung in das entsprechende Cyclopenten übergeführt, dessen Doppelbindung sodann hydriert wird.

Als Apparat dient die in der Arbeit von H. Suida und A. Gemassmer²⁾ beschriebene Apparatur.

In der sorgfältig getrockneten Apparatur wird der Arbeitskolben mit der erforderlichen Menge Magnesium beschickt und sodann trockner Äther eingeführt. Man destilliert nun längere Zeit über Natrium getrockneten Äther durch die Apparatur, um alle Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen. Ist der Äther 3-mal durchdestilliert, so saugt man den Äther aus dem Arbeitskolben vollständig ab und läßt einen Teil des Halogenalkyls (etwa 20 ccm) durch den Tropftrichter zufließen, so daß das Magnesium damit benetzt wird. Man wärmt dann den Kolbeninhalt auf 30—40° an und setzt durch den oberen Füllstutzen mit Jod aktiviertes Magnesium zu.

Nun schaltet man den Rührer ein, destilliert ganz langsam Äther zu und läßt auch das Alkylchlorid Zutropfen. Für die Ausbeute ist es sehr wesentlich, daß dieses langsam zugesetzt wird, da sonst eine störende Nebenreaktion: $R \cdot Mg \cdot Hlg. + R \cdot Hlg. = R \cdot R + Mg(Hlg)_2$ in den Vordergrund tritt. Bei richtiger Leitung der Synthese dürfen nur Spuren Magnesium unverbraucht zurückbleiben. Nach Bildung der Grignard-Lösung erfolgt die Kupplung mit dem Keton. Sie verläuft unter sehr großer Wärmetönung. Der Arbeitskolben der Grignard-Apparatur wird daher in Eis eingepackt und das gekühlte Keton sehr langsam zugesetzt. Die Umsetzung erfolgt spontan, doch ist es zur Vervollkommnung notwendig, am Schluß etwas anzuwärmen.

Die Zersetzung der Grignard-Lösung erfolgt zuerst mit Eiswasser und dann mit verd. Schwefelsäure. Dabei ist, wie für die Kupplung, gute Kühlung erforderlich.

Aufarbeitung: Das Produkt wird über Äther aufgearbeitet. Das nicht reagierende Keton sowie gebildetes Cyclopentanol wird im Vak. abdestilliert. Hierauf setzt man dem auf 120—180° erwärmten tertiären Alkohol zur Wasserabspaltung fein gepulvertes, wasserfreies Kaliumbisulfat zu und rührt häufig um. Bei niedriger siedenden Produkten spaltet man das Wasser durch Überleiten der Dämpfe über erhitzte Tonerde ab. Das

¹⁾ A. W. Schmidt, G. Hopp u. V. Schoeller, B. **72**, 1893 [1939].

²⁾ B. **72**, 1168 [1939].

Produkt wird hierauf in Äther aufgenommen, von Bisulfat getrennt und im Vak. destilliert. Das Destillat geht gelblich über. Bereits bei der ersten Destillation läßt sich eine deutliche Ausbildung von Fraktionen wahrnehmen. Die zweite Fraktion stellt die Hauptfraktion dar. In der dritten Fraktion befindet sich das aus zwei Alkylresten entstandene Paraffin, das man gegebenenfalls isolieren kann.

Die Hauptfraktion wird nochmals destilliert, wobei meist schon eine zwischen engen Siedegrenzen übergehende Fraktion erhalten wird. Das Destillat ist noch gelblich gefärbt und muß wie folgt weiter gereinigt werden.

Reinigung: In die durch 2-malige Destillation vorgereinigten Produkte wird Natrium eingepreßt, unter häufigem Umschütteln mehrere Tage bei 70—90° stehen gelassen, wobei sich unter Dunkelfärbung harzige Produkte und NaCl (aus Resten beigemengten Halogenalkyls) abscheiden. Sodann wird gut getrocknete Bleicherde zugesetzt, über ein getrocknetes Filter durch eine vorgewärmte Nutsche filtriert und mit trockenem Toluol nachgewaschen. Das Produkt destilliert nun farblos über. Durch nochmalige Destillation ergibt sich vollständige Siedepunktreinheit, auch die anderen Kennzahlen und Analysendaten deuten auf ein reines Produkt.

Die Hydrierung der Doppelbindung erfolgt katalytisch in Eisessig, unter Verwendung von Platinoxid als Katalysator. Zur Prüfung führt man erst eine quantitative Hydrierung durch. Diese Hydrierzahl ergibt ein genaues Bild von der Reinheit der Substanz, genauer als eine Jodzahlbestimmung und ersetzt eine Mol.-Gew.-Bestimmung vollständig. Die Hydrierung verläuft, wenn die Vorreinigung gewissenhaft durchgeführt wurde, rasch und vollständig.

Die Wasserstoffaufnahme beträgt etwa 1 l in 20—30 Minuten. Nach erfolgter Hydrierung wird in üblicher Weise aufgearbeitet. Nach Abdestillieren des Äthers wird der Kohlenwasserstoff nochmals destilliert und ist dann vollständig analysenrein.

Mittels dieses Verfahrens haben wir

1-Octyl-cyclopenten-(1),	1-Tetradecyl-cyclopenten-(1)
1-Decyl-cyclopenten-(1),	1-Hexadecyl-cyclopenten-(1)
1-Dodecyl-cyclopenten-(1)	1-Octadecyl-cyclopenten-(1)

bzw. die entsprechenden Verbindungen der Cyclopentanreihe

<i>n</i> -Octyl-cyclopentan	<i>n</i> -Tetradecyl-cyclopentan
<i>n</i> -Decyl-cyclopentan	<i>n</i> -Hexadecyl-cyclopentan
<i>n</i> -Dodecyl-cyclopentan	<i>n</i> -Octadecyl-cyclopentan

hergestellt.

Die physikalischen Untersuchungen in bezug auf Siedepunkt, Schmelzpunkt, Dichte, Brechungsexponent, Molekularrefraktion und Verbrennungszahlen ergaben folgende Werte:

1-Octyl-cyclopenten-(1) $C_{13}H_{24}$: Mol.-Gew. 180.19. Sdp.₁₁ 110—111°. Schmp. —36.5°. d_4^{20} 0.8269. n_D^{20} 1.4575. Mol.-Refr. 61.3 (ber. 59.6).

23.20 mg Sbst.: 73.51 mg CO₂, 27.78 mg H₂O.

$C_{13}H_{24}$. Ber. C 86.57, H 13.43. Gef. C 86.42, H 13.40.

1-Decyl-cyclopenten-(1) $C_{15}H_{28}$: Mol.-Gew. 208.22. Sdp._{0,05} 111°. Schmp. —16.5°. d_4^{20} 0.8290. n_D^{20} 1.4595. Mol.-Refr. 68.72 (ber. 68.80).

19.86 mg Sbst.: 62.84 mg CO₂, 24.24 mg H₂O.

$C_{15}H_{28}$. Ber. C 86.45, H 13.55. Gef. C 86.30, H 13.66.

1-Dodecyl-cyclopenten-(1) $C_{17}H_{32}$: Mol.-Gew. 236.25. Sdp._{0,1} 117°. Schmp. —2.5°. d_4^{20} 0.8292. n_D^{20} 1.4631. Mol.-Refr. 78.47 (ber. 78.04).

20.50 mg Sbst.: 65.16 mg CO₂, 24.82 mg H₂O.

$C_{17}H_{32}$. Ber. C 86.73, H 13.63. Gef. C 86.69, H 13.55 .

1-Tetradecyl-cyclopenten-(1) $C_{19}H_{36}$: Mol.-Gew. 264.29. Sdp._{0.05} 128—130°. Schmp. +11.5°. d_4^{20} 0.8335. n_D^{20} 1.4630. Mol.-Refr. 87.31 (ber. 87.27).

22.18 mg Sbst.: 70.33 mg CO_2 , 27.39 mg H_2O .

$C_{19}H_{36}$. Ber. C 86.26, H 13.74. Gef. C 86.48, H 13.82.

1-Hexadecyl-cyclopenten-(1) $C_{21}H_{40}$: Mol.-Gew. 292.32. Sdp._{0.05} 148—150°. Schmp. +24.5°. d_4^{20} 0.8360. n_D^{20} 1.4645. Mol.-Refr. 96.57 (ber. 96.51).

23.74 mg Sbst.: 74.89 mg CO_2 , 28.70 mg H_2O .

$C_{21}H_{40}$. Ber. C 86.21, H 13.79. Gef. C 86.03, H 13.70.

1-Octadecyl-cyclopenten-(1) $C_{23}H_{44}$: Mol.-Gew. 320.36. Sdp._{0.05} 178—180°. Schmp. +30.5°. d_4^{20} 0.8365. n_D^{20} 1.4665. Mol.-Refr. 106.1 (ber. 105.75).

23.35 mg Sbst.: 73.72 mg CO_2 , 29.02 mg H_2O .

$C_{23}H_{44}$. Ber. C 86.15, H 13.85. Gef. C 86.10, H 13.90.

n-Octyl-cyclopentan $C_{13}H_{26}$: Mol.-Gew. 182.2. Sdp.₁₀ 106°. Schmp. —44.5°. d_4^{20} 0.8120. n_D^{20} 1.4470. Mol.-Refr. 59.96 (ber. 60.03).

21.48 mg Sbst.: 67.37 mg CO_2 , 27.29 mg H_2O .

$C_{13}H_{26}$. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.51, H 14.21.

n-Decyl-cyclopentan $C_{15}H_{30}$: Mol.-Gew. 210.23. Sdp._{0.05} 117—118°. Schmp. —23.5°. d_4^{20} 0.8150. n_D^{20} 1.4506. Mol.-Refr. 69.35 (ber. 69.27).

23.86 mg Sbst.: 74.85 mg CO_2 , 30.32 mg H_2O .

$C_{15}H_{30}$. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.56, H 14.22.

n-Dodecyl-cyclopentan $C_{17}H_{34}$: Mol.-Gew. 238.25. Sdp._{0.05} 116—117°. Schmp. —7.5°. d_4^{20} 0.8180. n_D^{20} 1.4535. Mol.-Refr. 78.73 (ber. 78.50).

20.35 mg Sbst.: 63.89 mg CO_2 , 26.30 mg H_2O .

$C_{17}H_{34}$. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.62, H 14.46.

n-Tetradecyl-cyclopentan $C_{19}H_{38}$: Mol.-Gew. 266.3. Sdp._{0.05} 129° bis 130°. Schmp. +8°. d_4^{20} 0.8220. n_D^{20} 1.4545. Mol.-Refr. 88.01 (ber. 87.75).

21.30 mg Sbst.: 66.94 mg CO_2 , 27.13 mg H_2O .

$C_{19}H_{38}$. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.71, H 14.25.

n-Hexadecyl-cyclopentan $C_{21}H_{42}$: Mol.-Gew. 294.32. Sdp._{0.05} 149°. Schmp. +19.5°. d_4^{20} 0.8232. n_D^{20} 1.4565. Mol.-Refr. 97.28 (ber. 97.0).

23.40 mg Sbst.: 73.50 mg CO_2 , 29.95 mg H_2O .

$C_{21}H_{42}$. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.86, H 14.35.

n-Octadecyl-cyclopentan $C_{23}H_{46}$: Mol.-Gew. 322.37. Sdp._{0.05} 180°. Schmp. +28°. d_4^{20} 0.8240. n_D^{20} 1.4570. Mol.-Refr. 106.5 (ber. 106.22).

22.61 mg Sbst.: 70.98 mg CO_2 , 29.22 mg H_2O .

$C_{23}H_{46}$. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.62, H 14.46.

In den Tafeln 1 und 2 haben wir unsere Werte für Schmelzpunkt, Dichte und Brechungsindex mit den gefundenen Literaturangaben verglichen. Es wurden bei Aufstellung der Tafeln nur diejenigen Werte für Brechung und Dichte berücksichtigt, die in der Literatur für 20° angegeben sind. In den Literaturhinweisen sind aber die Literaturstellen für sämtliche gefundenen Werte angegeben.

Tafel 1.
Zusammenstellung der Werte von Schmelzpunkt, Dichte und Brechung für die Alkylcyclopentane.

	Schmelzpunkt		d_4^{20}		n_D^{20}	
	Literatur-Werte	eigene Werte	Literatur-Werte	eigene Werte	Literatur-Werte	eigene Werte
Methylcyclopentan	—143.0 ^{*)}		0.7489 ⁴⁾ 0.7459 ⁶⁾		1.4101 ⁴⁾	
Äthylcyclopentan	—137.9 ⁶⁾ —137.9 ⁶⁾		0.7610 ⁶⁾ 0.7654 ⁷⁾		1.4202 ⁷⁾	
Propylcyclopentan	—120.3 ⁶⁾		0.7718 ⁶⁾		1.4266 ⁶⁾	
Butylcyclopentan	—108.2 ⁶⁾		0.7848 ⁶⁾		1.4314 ⁶⁾	
Hexylcyclopentan	—		0.7903 ⁶⁾		1.4370 ⁶⁾	
Octylcyclopentan		—44.5 ⁶⁾		0.8120		1.4470
Decylcyclopentan		—23.5 ⁶⁾		0.8150		1.4506
Dodecylcyclopentan		—7.5 ⁶⁾		0.8180		1.4535
Tetradecylcyclopentan		+8 ⁶⁾		0.8220		1.4545
Hexadecylcyclopentan		+19.5 ⁶⁾		0.8232		1.4565
Octadecylcyclopentan		+28 ⁶⁾		0.8240		1.4570

Tafel 2.
Zusammenstellung der Werte von Schmelzpunkt, Dichte und Brechung für die Alkylcyclopentene.

	Schmelzpunkt		d_4^{20}		n_D^{20}	
	Literatur-Werte	eigene Werte	Literatur-Werte	eigene Werte	Literatur-Werte	eigene Werte
1-Methyl-cyclopenten-(1)	—127.2 ¹⁰⁾		0.7758 ¹¹⁾ 0.7790 ¹²⁾		1.4330 ¹²⁾	
1-Äthyl-cyclopenten-(1)	—127.5 ⁶⁾ —123.3 ⁶⁾		0.7975 ¹²⁾ 0.8000 ⁶⁾		1.4426 ¹¹⁾	
1-Propyl-cyclopenten-(1)	—100.3 ⁶⁾		0.8015 ⁶⁾		1.4450 ⁶⁾	
1-Butyl-cyclopenten-(1)	—95.7 ⁶⁾ —95.7 ⁶⁾					
1-Hexyl-cyclopenten-(1)			0.8079 ⁶⁾		1.4490 ⁶⁾	
1-Octyl-cyclopenten-(1)		—36.5 ⁶⁾		0.8269		1.4575
1-Decyl-cyclopenten-(1)		—16.5		0.8290		1.4595
1-Dodecyl-cyclopenten-(1)		—2.5		0.8292		1.4631
1-Tetradecyl-cyclopenten-(1)		+11.5		0.8335		1.4630
1-Hexadecyl-cyclopenten-(1)		+24.5		0.8360		1.4645
1-Octadecyl-cyclopenten-(1)		+30.5		0.8365		1.4665

^{*)} Parks u. Huffman, Ind. engin. Chem. **23**, 1138—1139 [1931].

⁴⁾ Kishner, Journ. prakt. Chem. [N. F.] **56**, 364 [1897].

⁶⁾ Schorigin, Fortschr. Chem., Physik, physik. Chem. Ser. B. **18**, Nr. 9, 1—48 [1925].

⁶⁾ Timmermanns, Bull. Soc. chim. Belg. **36**, 502—508 [1927].

⁷⁾ Zelinsky, Kasansky u. Plate, B. **68**, 1869—1872 [1935].

⁶⁾ Chavanne u. Becker, Bull. Soc. chim. Belg. **36**, 591—604 [1927].

⁶⁾ Zelinsky, Michlina u. Ewentowa, B. **66**, 1422—1426. [1933].

¹⁰⁾ Chavanne u. de Vogel, Bull. Soc. chim. Belg. **37**, 141—152 [1928].

¹¹⁾ Markownikow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **31**, 217 [1899].

¹²⁾ Zelinsky u. Tarassowa, A. **508**, 115—143 [1934].

¹²⁾ Wallach u. Martius, A. **365**, 276 [1909].

Die Viscositätsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur erfolgten wieder im Viscosimeter nach Ubbelohde in Centistokes. Diese wurden nach der Ubbelohde-Tafel in Engler-Grade umgerechnet. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Tafel 3 zusammengestellt.

Tafel 3.
Viscositäten.

	20°		30°		40°		50°	
	cst.	E°	cst.	E°	cst.	E°	cst.	E°
1-Octyl-cyclopenten-(1)	2.757	1.194	2.268	1.148	1.934	1.112	1.654	1.081
1-Decyl-cyclopenten-(1)	4.135	1.318	3.326	1.246	2.815	1.119	2.471	1.166
1-Dodecyl-cyclopenten-(1)	5.928	1.427	4.619	1.360	3.835	1.292	3.122	1.228
1-Tetradecyl-cyclopenten-(1)	8.54	1.699	6.58	1.529	5.13	1.405	4.18	1.322
1-Hexadecyl-cyclopenten-(1)			8.77	1.720	6.75	1.543	5.42	1.352
1-Octadecyl-cyclopenten-(1)					8.79	1.722	6.93	1.436
<i>n</i> -Octyl-cyclopentan	3.011	1.218	2.504	1.169	2.091	1.128	1.807	1.099
<i>n</i> -Decyl-cyclopentan	4.20	1.324	3.38	1.252	2.80	1.198	2.37	1.157
<i>n</i> -Dodecyl-cyclopentan	6.25	1.500	4.92	1.386	4.020	1.308	3.32	1.246
<i>n</i> -Tetradecyl-cyclopentan			6.90	1.556	5.50	1.463	4.44	1.345
<i>n</i> -Hexadecyl-cyclopentan			9.20	1.758	7.10	1.573	5.70	1.453
<i>n</i> -Octadecyl-cyclopentan					9.05	1.745	7.25	1.745

	60°		70°		80°		90°	
	cst.	E°	cst.	E°	cst.	E°	cst.	E°
1-Octyl-cyclopenten-(1)	1.479	1.061	1.267	1.036	1.123	1.016	1.018	1.003
1-Decyl-cyclopenten-(1)	2.012	1.120	1.722	1.089	1.514	1.065	1.324	1.042
1-Dodecyl-cyclopenten-(1)	2.715	1.190	2.303	1.150	1.966	1.116	1.764	1.093
1-Tetradecyl-cyclopenten-(1)	3.46	1.259	2.92	1.209	2.48	1.167	2.15	1.133
1-Hexadecyl-cyclopenten-(1)	4.38	1.340	3.65	1.276	3.07	1.223	2.66	1.185
1-Octadecyl-cyclopenten-(1)	5.49	1.436	4.51	1.351	3.77	1.286	3.19	1.234
<i>n</i> -Octyl-cyclopentan	1.583	1.073	1.37	1.048	1.213	1.028	1.101	1.014
<i>n</i> -Decyl-cyclopentan	2.00	1.119	1.72	1.089	1.53	1.067	1.37	1.048
<i>n</i> -Dodecyl-cyclopentan	2.80	1.198	2.40	1.160	2.08	1.127	1.81	1.099
<i>n</i> -Tetradecyl-cyclopentan	3.64	1.275	3.08	1.224	2.62	1.179	2.28	1.148
<i>n</i> -Hexadecyl-cyclopentan	4.64	1.362	3.86	1.294	3.24	1.239	2.78	1.196
<i>n</i> -Octadecyl-cyclopentan	5.70	1.453	4.70	1.367	3.94	1.301	3.32	1.246

Auf die Umrechnungsmöglichkeit von Werten mit anderer Temperaturbasis als 20° wurde verzichtet. Es sollte vermieden werden, daß sich durch das Umrechnen Unsicherheiten der neuen Werte ergeben.

Trägt man die in den Tafeln 1 und 2 mitgeteilten Werte für Schmelzpunkt, Dichte und Brechung der von uns dargestellten Körper kurvenmäßig auf und ergänzt die fehlenden Werte aus der Literatur, so bekommt man Kurven,

wie sie die Abbild. 1, 2 und 3 zeigen. Zu diesen graphischen Darstellungen ist folgendes zu sagen: Sowohl bei den Cyclopentenen als auch bei den Cyclopentanen liegen die von uns gefundenen Werte befriedigend auf einem Kurvenast. Bei den aus der Literatur erhaltenen Werten fanden wir reichliche Streuungen. Wir haben versucht, die durch unsere Werte festgelegte Kurvenrichtung durch

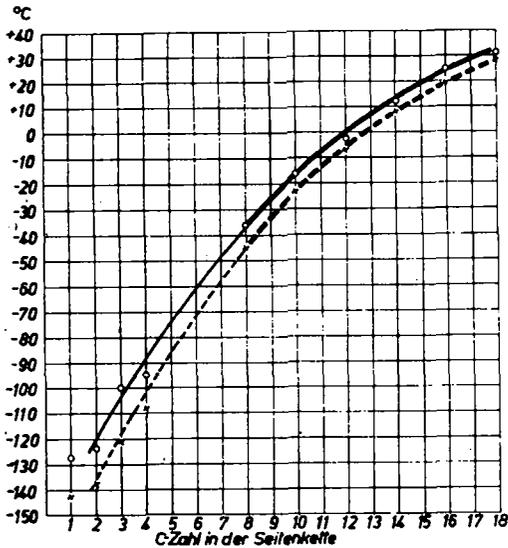


Abbildung 1. Schmelzpunkt von Cyclopentenen ——— und Cyclopentanen - - - - -

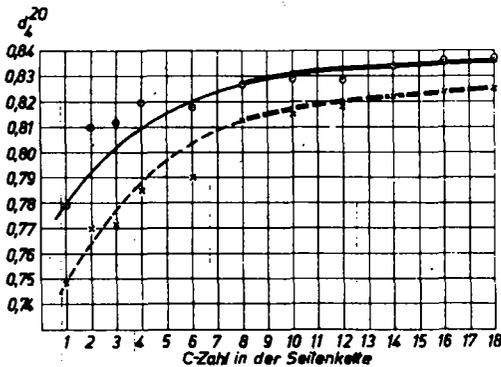


Abbildung 2. Dichte bei 20° von Cyclopentenen ——— und Cyclopentanen - - - - -

die auf Grund der Literaturangaben festgestellten Punkte sinngemäß durchzulegen. In der Zeichnung sind die Kurvenäste, auf denen wir unsere Werte auftrugen, stark ausgezogen.

Die Abweichungen der Literaturwerte von unseren Kurven sind nicht allzu groß. Wir können also annehmen, daß der von uns gefundene parallele Lauf der Kurven von Cyclopentanen und Cyclopentenen auch in dem unteren Bereich der von uns nicht vermessenen Körper zutrifft.

Was die Schmelzpunktkurven anbetrifft, so stellen wir auch hier wieder wie schon früher fest, daß die Anfangsglieder, in diesem Falle Methylcyclopentan und -penten, nicht in den Kurvenverlauf hineinpassen. Gründe für diese Abweichung können wir einstweilen noch nicht angeben.

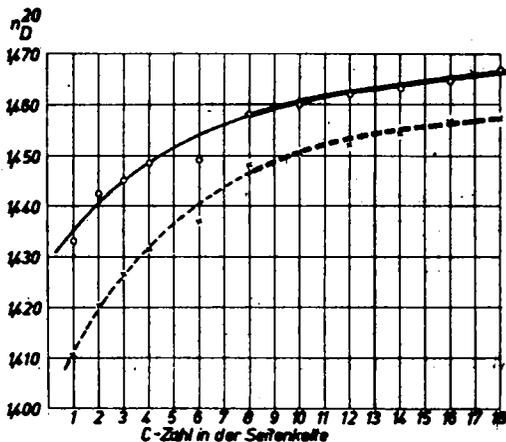
Bei der Dichtebestimmung sind, wie oben erwähnt, die größten Abweichungen zu verzeichnen, so daß hier der von uns für die niedrigen Glieder angenommene Kurvenast nur ganz bedingte Gewähr für seine Richtigkeit gibt. Allerdings ist nicht zu vergessen, daß die Dichtebestimmungen infolge ihrer starken Temperaturabhängigkeit leicht Anlaß zu Fehlmessungen geben.

Führt man nun die Bestimmungen einzelner Individuen durch, und um solche handelt es sich bei den Literaturangaben, so fehlt die Kontrolle, die durch Vermessung homologer Reihen wie in unseren Fällen gegeben ist. Aus diesem Grunde möchten wir annehmen, daß die von uns angegebenen Werte eine größere Gewähr für die Richtigkeit bieten. Um nun wenigstens den Kurven-

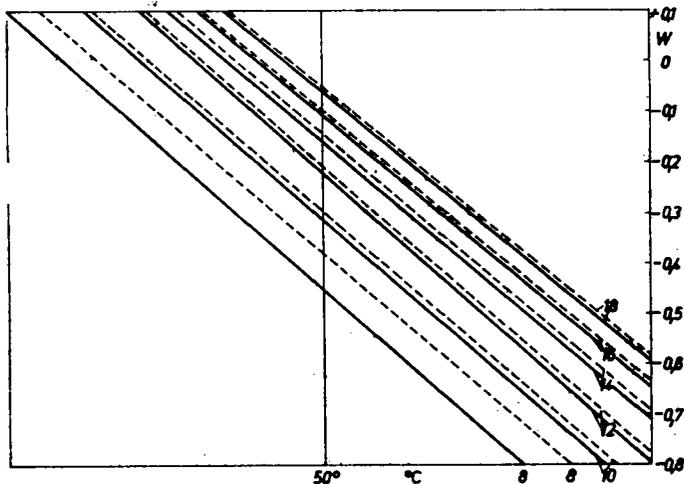
verlauf fortsetzen zu können, haben wir angenommen, daß die Dichten der ersten Glieder den tatsächlichen Werten am nächsten kommen.

Bei dem Kurvenverlauf für die Brechung fallen die Werte für die Glieder mit 6 Kohlenstoffatomen mit Seitenkette besonders heraus. Da die beiden Bestimmungen von ein und demselben Autor stammen, darf man annehmen, daß hier der gleiche Fehler unterlaufen ist. Die übrigen Werte, die wir der Literatur entnommen haben, liegen hier verhältnismäßig gut auf der Kurve.

Bekanntlich bestehen Beziehungen zwischen Konstitution und Zähigkeit. Besonders wird dieser Vorgang ersichtlich, wenn die Temperaturabhängigkeit der Viscosität noch in Betracht gezogen wird. Auch im vorliegenden Fall können wir diese Feststellung erneut erhärten. Durch die Formel von Walther ist man in der Lage, die Temperaturabhängigkeit der Viscosität durch eine Gerade darzustellen. Der Einfluß der Temperatur äußert sich in einer mehr oder minder großen Neigung dieser Geraden zur Horizontalen. Die Ermittlung dieser Steilheit (m) erfolgt



Abbild. 3. Brechung von Cyclopenten ————— und Cyclopentanen - - - - -



Abbild. 4. Viscositäts-Temperatur-Gerade nach Ubbelohde-Walther von Cyclopenten ————— und Cyclopentanen - - - - -

über das Walther-Ubbelohdesche Diagramm. Wir haben den so gefundenen Verlauf der Geraden mit Hilfe der durch die Walthersche Formel zu errechnenden W -Werte einfacher dargestellt (Abbild. 4).

Bei dieser Darstellungsweise kommt es in der Hauptsache darauf an, zu zeigen, daß auch hier wieder ein annähernd paralleles Verhalten der von uns synthetisierten Körper in bezug auf ihre Viscositäts-Temperatur-Abhängigkeit festzustellen ist. Allerdings sieht man, daß die Größe des Neigungswinkels der Geraden abhängt von der Länge der Kohlenwasserstoffkette. Je höher die Kohlenstoffzahl der Seitenkette ist, um so flacher wird der Winkel. Das bedeutet, daß in bezug auf die Viscositäts-Temperatur-Abhängigkeit sich bei diesen Verbindungen der Paraffin-Charakter durchsetzt.

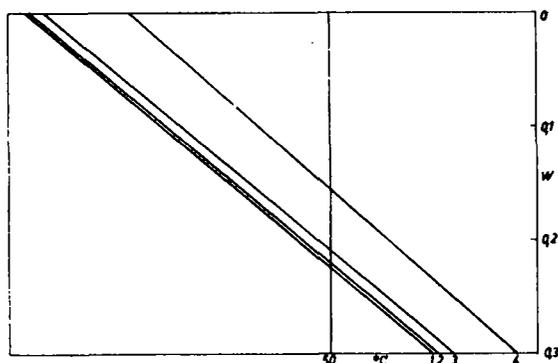
Die Hydrierung der Pentene zu Pentanen übt keinen allzu großen Einfluß auf die Zähigkeit als solche aus.

Im Zusammenhang mit unseren früheren Arbeiten ist es interessant zu vergleichen, wie sich ein 5-Ring mit Seitenkette von einem 6-Ring mit Seitenkette hydriert und unhydriert unterscheidet.

Als Beispiel stellen wir in Abbild. 5 einander gegenüber:

- | | |
|-----------------------|------------------------|
| 1) Dodecylbenzol | 2) Dodecylcyclohexan |
| 3) Dodecylcyclopenten | 4) Dodecylcyclopentan. |

Wir wählten auch in diesem Falle die vereinfachte Darstellungsweise.



Abbild. 5. Viscositäts-Temperatur-Gerade nach Ubbelohde-Walther.

- | | |
|---|--------------------|
| 1 | Dodecylcyclopenten |
| 2 | Dodecylbenzol |
| 3 | Dodecylcyclopentan |
| 4 | Dodecylcyclohexan. |

Aus der Darstellung ergibt sich, daß in der Cyclopentenreihe die Hydrierung nur eine geringfügige Steigerung der Viscosität hervorruft.

Bei den Alkylbenzolen dagegen bewirkt, wie aus der Abbildung hervorgeht, die Hydrierung einen erheblichen Anstieg in der Viscosität. Die Steilheit der Viscositätskurven ist bei den sämtlichen 4 angegebenen Verbindungen kaum wesentlich voneinander abweichend. Da bei jeder dieser Verbindungen auch die Untersuchungen

über die homologen Reihen vorliegen, so kann ganz allgemein gesagt werden, daß die Viscositätssteilheit der 6-Ring-Verbindungen sich von der der 5-Ring-Verbindungen nicht wesentlich unterscheidet. Diese Tatsache ist insofern bemerkenswert, als man vielfach in der älteren Literatur Bemerkungen findet, die dem Vorhandensein von 5-Ring-Verbindungen in Schmierölen besondere Bedeutung zuweist. In unserem Falle wäre, was das Viscositäts-Temperatur-Verhalten anbetrifft, nichts Derartiges festzustellen.