

148. A. W. Schmidt und Annemarie Grosser: Über physikalische Daten von Alkylcyclohexanen.

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

(Eingegangen am 11. Juli 1940.)

Wie in früheren Veröffentlichungen bereits dargelegt wurde^{1) 2)}, haben wir uns das Studium homologer Reihen von Kohlenwasserstoffen zum Ziel gesetzt. Unser besonderes Interesse gilt dabei dem Viscositäts-Temperatur-Verhalten, da diese Eigenschaft der Kohlenwasserstoffe trotz umfangreichster Untersuchungen, die von verschiedenen Forschern durchgeführt wurden, noch lange nicht vollständig geklärt ist. In vorliegender Arbeit teilen wir die Ergebnisse mit, die wir mit Verbindungen der *n*-Alkylcyclohexanreihe erhalten haben. Diese Körper wurden durch katalytische Hydrierung aus den entsprechenden Alkylbenzolen dargestellt. Wir wählten die drucklose Hydrierung, um die Gewähr zu haben, daß lediglich eine Anlagerung von Wasserstoff erfolgte. Bei Anwendung von Druck und höherer Temperatur hätten wir Gefahr laufen können, durch unkontrollierbare Spaltreaktionen zu anderen Endprodukten zu gelangen oder schwer abtrennbare Verunreinigungen und Isomere zu erhalten. Es muß allerdings betont werden, daß die drucklose Hydrierung durchaus nicht immer befriedigend verlief und sich allerlei Schwierigkeiten ergaben.

Als Katalysator eignete sich am besten Platinoxid, wie wir in einer Reihe von Versuchen feststellen konnten. Dieser Katalysator wird auch von den meisten anderen Autoren, die derartige Hydrierungen durchgeführt haben, empfohlen. Die Hydrierung läßt sich nur in saurer Lösung durchführen. Wir wählten deshalb Eisessig als Lösungsmittel. Ein Zusatz von Essigester oder Äther wirkte stark hemmend.

Da nun die Löslichkeit der *n*-Alkylbenzole und der *n*-Alkylcyclohexane in Eisessig nicht sehr groß ist, mußte bei den höheren Gliedern die Schüttelbirne durch eine Drahtwicklung geheizt werden.

Die Hydriergeschwindigkeit war im allgemeinen wenig befriedigend, die Wasserstoffaufnahme erfolgte unregelmäßig und im ganzen sehr langsam. Es mußte immer wieder neuer Katalysator zugesetzt werden. Oft konnte die Hydrierung nur durch Aktivieren des Katalysators mit Sauerstoff wieder in Gang gebracht werden. Meist mußte die Substanz über Äther wieder aufgearbeitet und ganz rein destilliert werden, bevor weiter Wasserstoff aufgenommen wurde. Es hat sich überhaupt gezeigt, daß ein hoher Reinheitsgrad der verwendeten Substanzen die Voraussetzung für die Wasserstoffaufnahme ist. Geringe Verunreinigungen können bewirken, daß das Platin kolloidal gelöst wird und keinen Hydriereeekt mehr zeigt.

Das Platinoxid wurde nach Adams, Voorhees und Shriner³⁾ durch Schmelzen von Platinchlorwasserstoffsäure mit Natriumnitrat dargestellt. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß der Katalysator aktiver wird, wenn die Temperatur der Schmelze möglichst niedrig gehalten wird.

Die Abwesenheit von Doppelbindungen in den hydrierten Körpern wurde mit Tetranitromethan, das mit Doppelbindungen eine Gelbfärbung gibt, nachgewiesen. Auch die Werte für Brechung und Dichte zeigten genau an, ob noch ungesättigte Bestandteile enthalten waren.

Nach der Hydrierung wurden die Produkte über Äther aufgearbeitet, längere Zeit über Natrium stehengelassen und dann sehr sorgfältig destilliert. Die höheren Glieder

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

²⁾ A. W. Schmidt u. A. Gemäßmer, B. **73**, 359 [1940].

³⁾ Org. Syntheses **2**, 452 [1932].

wurden umkrystallisiert. Sie krystallisierten sehr schön in gut ausgeprägten Blättchen oder langen Nadeln und zeigten ganz scharfe Schmelzpunkte, was bei Kohlenwasserstoffen immer ein Zeichen großer Reinheit ist. Die Ausbeuten betragen nach der Reinigung noch über 90%.

Im folgenden werden die Werte für Siedepunkt, Schmelzpunkt, Dichte, Brechung und Viscosität sowie Analysenwerte angegeben.

n-Butylcyclohexan $C_{10}H_{20}$: Mol.-Gew. 140.16. Sdp.₁₂ 64°. d_4^{20} 0.8001. n_D^{20} 1.4420.

23.81 mg Sbst.: 74.71 mg CO₂, 30.68 mg H₂O.
 $C_{10}H_{20}$. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.58, H 14.42.

n-Heptylcyclohexan $C_{13}H_{26}$: Mol.-Gew. 182.21. Sdp.₁₂ 109—110°. Schmp. —41°. d_4^{20} 0.8124. n_D^{20} 1.4520.

19.40 mg Sbst.: 61.08 mg CO₂, 24.90 mg H₂O.
 $C_{13}H_{26}$. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.87, H 14.36.

n-Dodecylcyclohexan $C_{18}H_{36}$: Mol.-Gew. 252.29. Sdp._{0.8} 131—132°. Schmp. —120°. d_4^{20} 0.8250. n_D^{20} 1.4580.

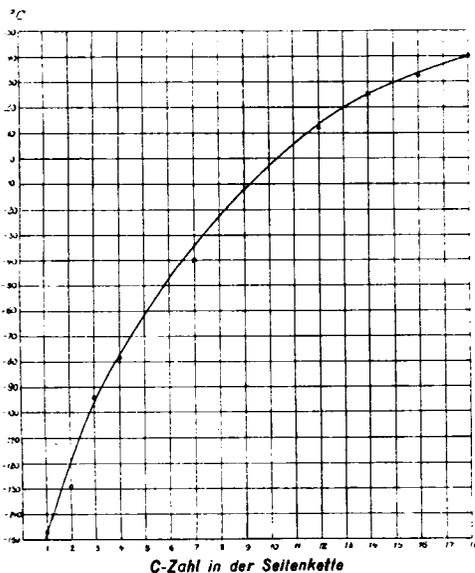
21.95 mg Sbst.: 68.99 mg CO₂, 27.98 mg H₂O.
 $C_{18}H_{36}$. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.72, H 14.28.

n-Tetradecylcyclohexan $C_{20}H_{40}$: Mol.-Gew. 280.32. Sdp._{0.8} 155°. Schmp. —25°. d_4^{20} 0.8258 (extrapol.). n_D^{20} 1.4581 (extrapol.).

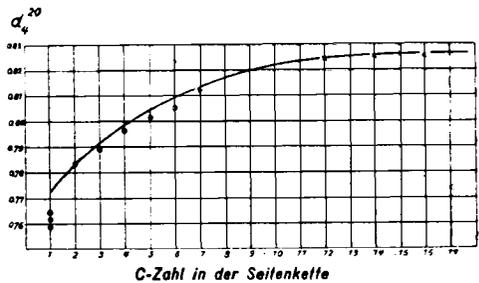
28.80 mg Sbst.: 71.66 mg CO₂, 29.54 mg H₂O.
 $C_{20}H_{40}$. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.72, H 14.17.

n-Hexadecylcyclohexan $C_{22}H_{44}$: Mol.-Gew. 308.35. Sdp._{1.5} 163—164°. Schmp. +32.5°. d_4^{20} 0.8260 (extrapol.). n_D^{20} 1.4611 (extrapol.).

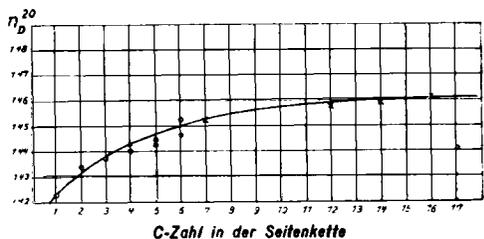
23.81 mg Sbst.: 74.85 mg CO₂, 30.52 mg H₂O.
 $C_{22}H_{44}$. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.74, H 14.20.



Abbild. 1. Schmelzpunkte der *n*-Alkylcyclohexane.



Abbild. 2. Dichten der *n*-Alkylcyclohexane.



Abbild. 3. Brechung der *n*-Alkylcyclohexane.

Die gefundenen Werte, in Abhängigkeit von der C-Zahl aufgetragen, liegen gut auf einer Kurve. Die der Literatur entnommenen Werte, die wir zum Vergleich auch in die Kurven eingetragen haben, streuen ziemlich stark: Die eigenen Werte sind auf den Kurven durch ein Kreuzchen, die Literaturwerte durch einen Ring bezeichnet.

Tafel 1.

Schmelzpunkt, Dichte und Brechung von *n*-Alkylcyclohexanen.

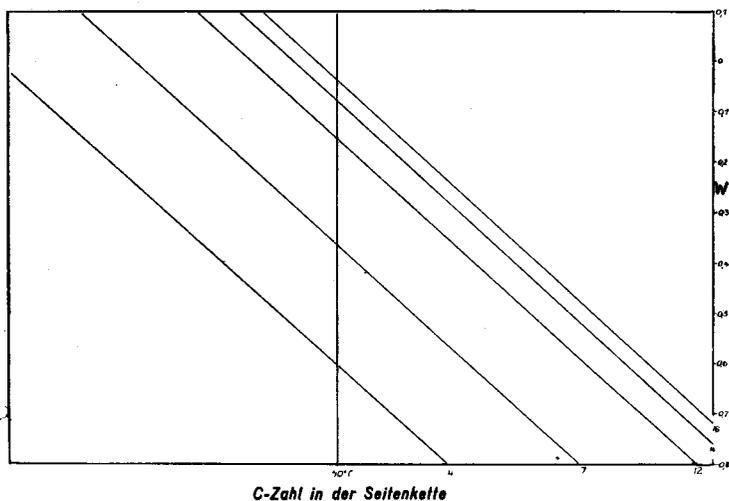
| | Schmelzpunkt | | d_4^{20} | | n_D^{20} | |
|--------------------------------|--|---------------------|--|--------------|--|--------------|
| | Literatur-Werte | Eigene Werte | Literatur-Werte | Eigene Werte | Literatur-Werte | Eigene Werte |
| Methylcyclohexan | -147.5 ⁴⁾ | | 0.7748 ⁵⁾ 0.7725 ⁵⁾ 0.7693 ⁸⁾ | | 1.4230 ⁶⁾ | |
| Äthylcyclohexan | -128.9 ⁷⁾ | | 0.7840 ⁵⁾ | | 1.4332 ⁶⁾ | |
| Propylcyclohexan | -94.5 ⁷⁾ | | 0.7898 ⁵⁾ | | 1.4370 ⁶⁾ | |
| Butylcyclohexan | -78.6 ⁷⁾ | | 0.797 ⁹⁾ | 0.8001 | 1.440 ⁹⁾ 1.4408 ⁶⁾ | 1.4420 |
| Amylcyclohexan | | | 0.802 ⁹⁾ | | 1.444 ⁹⁾ 1.4428 ⁶⁾ | |
| Hexylcyclohexan | | | 0.806 ⁹⁾ 0.8239 ¹²⁾ | | 1.446 ⁹⁾ 1.4522 ¹²⁾ | |
| Heptylcyclohexan | | -41 ⁹⁾ | | 0.8124 | | 1.4520 |
| Dodecylcyclohexan | | +12 ⁹⁾ | | 0.8250 | | 1.4580 |
| Tetradecylcyclohexan | | +25 ⁹⁾ | | 0.8258 | | 1.4581 |
| Hexadecylcyclohexan | | +32.5 ⁹⁾ | | 0.8260 | | 1.4611 |
| Octadecylcyclohexan | +41.3 ¹⁰⁾ +40.0 ¹¹⁾ | | | | | |

Tafel 2.

Viscositäten der *n*-Alkylcyclohexane in Centistokes.

| | 20° | 30° | 40° | 50° | 60° | 70° | 80° | m |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| <i>n</i> -Butylcyclohexan | 1.616 | 1.378 | 1.199 | 1.056 | 0.938 | 0.804 | 0.763 | 3.62 |
| <i>n</i> -Heptylcyclohexan | 3.407 | 2.771 | 2.282 | 1.916 | 1.673 | 1.441 | 1.263 | 3.59 |
| <i>n</i> -Dodecylcyclohexan | 9.049 | 6.820 | 5.237 | 4.265 | 3.429 | 2.855 | 2.439 | 3.57 |
| <i>n</i> -Tetradecylcyclohexan | — | 9.521 | 7.327 | 5.701 | 4.600 | 3.721 | 3.143 | 3.49 |
| <i>n</i> -Hexadecylcyclohexan | — | — | 9.691 | 7.493 | 5.877 | 4.803 | 3.940 | 3.45 |

4) Markownikow, Journ. russ. phys. chem. Ges. **35**, 1033 [1903].5) Eisenlohr, Fortschr. Chem. Serie B, **18**, Nr. 9, 1—48 [1925].6) Signaigo u. Cramer, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3326 [1933].7) Timmermanns, Bull. Soc. chim. Belg. **36**, 502 [1927].8) Zelinsky, B. **30**, 1538 [1897].9) Bourguel, Bull. Soc. chim. France [4], **4**, 1475 [1927].10) Strating u. Becker, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **55**, 903 [1936].11) Mikeska, Smith u. Lieber, Journ. organ. Chem. **2**, 499 [1938].12) Nenitzescu u. Ciorănescu, B. **69**, 1820 [1936].



Abbild. 4. Viscositäts-Temperatur-Geraden der *n*-Alkylcyclohexane nach Ubbelohde-Walther.

W = durch die Walthersche Formel errechnete Werte für den Verlauf der Geraden.