

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald

Viscositätsmessungen an alicyclischen Ketonen und Alkoholen

Von Walter Hüchel und Hans-Werner Wunsch¹⁾

(Eingegangen am 8. April 1935)

Die im folgenden mitgeteilten Messungen wurden ausgeführt, um zu erkennen, inwieweit zunächst rein erfahrungsmäßig sich Zusammenhänge zwischen Viscosität und Konstitution bei alicyclischen Ketonen und Alkoholen ergeben, die sich zu Konfigurationsbestimmungen verwerten lassen. Das bisher auf diesem Gebiete vorliegende Material ist sehr wenig umfangreich. Wenn auch bei der Schwierigkeit, Zusammenhänge zwischen Viscosität und Konfiguration theoretisch zu erfassen, von vornherein die Hoffnung, allgemeinere Gesetzmäßigkeiten aufzudecken, recht gering war, so ergeben sich doch aus den mitgeteilten Beobachtungen zwei Regeln, die der Erwähnung wert sind:

1. Von stereoisomeren bicyclischen Verbindungen, deren Stereoisomerie auf Verschiedenheit der Konfiguration an den Ringverknüpfungsstellen beruht, hat die cis-Form höhere Viscosität²⁾. Ortsisomerie ist dagegen, wie der Vergleich von trans- α -Dekalon und trans- β -Dekalon lehrt, ohne nennenswerten Einfluß.

2. In der Reihe der stereoisomeren trans- α - und trans- β -Dekalole ist die Reihenfolge in den Viscositäten dieselbe wie bei den Reaktionsgeschwindigkeiten, die bei der Verseifung der Bernsteinsäureester dieser Alkohole ermittelt worden sind³⁾; das am geschwindesten reagierende trans- β -Dekalol vom Schmelz-

¹⁾ Staatsexamensarbeit 1935.

²⁾ Diese Feststellung ist erstmalig von L. Ruzicka beim cis- und trans-Dekalin gemacht worden. *Helv. chim. Acta* 14, 1177—1178 (1931).

³⁾ W. Hüchel, *Ber.* 67, 135 (1934).

punkt 75° hat die größte, das am langsamsten reagierende trans- α -Dekalol vom Schmp. 49° die kleinste Viscosität. Die gleiche Reihenfolge ergibt sich auch bei den Molekulargewichten, die für die Dekalole in Cyclohexan gefunden worden sind¹⁾. Trans- β -Dekalol, Schmp. 75° hat das größte, trans- α -Dekalol, Schmp. 49° das kleinste Molekulargewicht.

Diese Beobachtungen führen zu der Vermutung, daß die Viscosität um so größer ist, je freier sich die Hydroxylgruppe betätigen kann²⁾. Nach den an anderer Stelle mitgeteilten Messungen an den stereoisomeren Cyclopentyl-Cyclopentanolen³⁾, die nur geringe Unterschiede in der Viscosität — freilich in dem erwarteten Sinne — ergeben, scheint es sich allerdings nicht um eine allgemeine Gesetzmäßigkeit zu handeln. Bei den Essigsäureestern der genannten Alkohole ist gar kein Zusammenhang der Viscosität mit andern Eigenschaften mehr zu erkennen.

Die für die Messungen verwendeten Präparate waren nach den üblichen Methoden aufs sorgfältigste gereinigt worden. Die Viscositätsbestimmungen wurden in zwei Ostwaldschen Viscosimetern mit verschiedener Weite der Capillare (a und b) ausgeführt. Für die meisten Messungen wurde das Viscosimeter a mit der engeren Capillare benutzt, das mit destilliertem Wasser geeicht wurde⁴⁾.

Das zweite Viscosimeter b wurde mit dem trans- β -Dekalol vom Schmp. 53° , dessen Viscosität in a wie in b bestimmt wurde, auf das erste zurückgeführt. Die Temperaturen wurden mit einem von der P. T. R. geeichten Thermometer gemessen, wobei alle notwendigen Korrekturen Berücksichtigung fanden. Das Viscosimeter befand sich in einem großen, mit Rührwerk versehenen Thermostaten, der mit einem Glasfenster versehen war, das eine Beobachtung des Viscosimeters gestattete.

Um ein Bild von dem Grad der Genauigkeit der Messungen zu geben, sei ein Teil der am Acetophenon durch-

¹⁾ W. Hückel, K. Kumetat u. W. Preuß, Ann. Chem. im Druck (1935).

²⁾ Thole, Journ. chem. Soc. London 101, 552 (1912).

³⁾ W. Hückel u. A. Gercke, Ann. Chem. 477, 137 (1930).

⁴⁾ Viscosität des Wassers eingesetzt nach den Messungen von E. C. Bingham u. G. F. White, Ztschr. phys. Chem. 80, 670 (1912).

geführten Meßreihe mit allen Ablesungen wiedergegeben. Hierzu ist noch folgendes zu bemerken:

Es gehören immer zwei Zeilen zusammen; die erste gibt die Ablesung zu Beginn, die zweite nach Beendigung des Ausströmens aus der Capillare wieder.

Spalte 1: Ablesung am linken Manometerschenkel.

- „ 2: „ „ rechten „
 „ 3: Druck als Mittelwert beider Zeilen in Spalte 1 und 2 (vgl. ersten Abschnitt dieses Absatzes).
 „ 4: unkorrigierte Temperatur.
 „ 5: Mittelwert der unkorrigierten Temperatur aus beiden Zeilen.
 „ 6: Ausflußzeit, angegeben in Minuten (') und Sekunden (").
 „ 7: Viscosität η , berechnet aus den einzelnen Messungen und mit 10^5 multipliziert.
 „ 8: Mittelwert für eine Meßreihe, berechnet aus den Einzelwerten der Spalte 7.
 „ 9: Mittelwert der unkorrigierten Temperatur, berechnet aus den Einzelwerten einer ganzen Meßreihe in der Spalte 5.

Acetophenon

1	2	3	4	5	6	7	8	9
31,15	41,50	10,34	23,70	23,71	1' 58,6"	1736		
31,16	41,60		23,72				1737	23,72
31,19	41,46	10,25	23,73	23,73	1 59,8	1738	—	—
31,20	41,44		23,73					
29,53	43,18	13,64	25,88	25,88	1 27,6	1691	—	—
29,54	43,17		25,88					
29,68	43,13	13,43	25,89	25,88	1 28,8	1688	—	—
29,70	43,11		25,88					
29,72	43,09	13,36	25,89	25,89	1 29,2	1687	—	—
29,73	43,08		25,89					
29,78	43,03	13,25	25,89	25,89	1 29,4	1680	1691	25,89
29,77	43,02		25,89					
31,63	41,10	9,47	25,89	25,89	2 6,6	1696	—	—
31,64	41,10		25,90					
31,65	41,09	9,43	25,90	25,90	2 7,4	1691	—	—
31,66	41,08		25,90					
31,67	41,07	9,36	25,90	25,90	2 8,8	1706	—	—
31,69	41,03		25,90					
31,62	41,09	9,47	30,86	30,87	1 55,8	1551	—	—
31,64	41,10		30,87					
31,67	41,08	9,41	30,89	30,90	1 56,6	1553	1553	30,90
31,68	41,08		30,90					
31,70	41,06	9,36	30,91	30,91	1 57,4	1554	—	—
31,70	41,15		30,90					

(Fortsetzung)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
33,34	39,37	6,03	35,12	35,13	2' 52,2"	1469	—	—
33,34	39,37		35,13					
33,38	39,32	5,94	35,14	35,15	2 54,0	1461	—	—
33,38	39,31		35,15					
33,40	39,30	5,90	35,15	35,16	2 56,0	1467	1469	35,14
33,40	39,30		35,16					
33,41	39,29	5,87	35,19	35,18	2 57,8	1477	—	—
33,42	39,28		35,17					
33,44	39,24	5,79	35,11	35,11	2 59,8	1473	—	—
33,45	39,23		35,11					

In der tabellarischen Übersicht über die Meßergebnisse sind nur die korrigierten Temperaturen und die mit 10^5 multiplizierten absoluten Viscositäten bzw. die absoluten Viscositäten selbst aufgeführt. Bei denjenigen Substanzen, für die das Viscosimeter mit der weiteren Capillare benutzt wurde, ist dies durch ein eingeklammertes b kenntlich gemacht. Die Messungen sind in der Reihenfolge angegeben, wie sie durchgeführt wurden. Bei einigen Substanzen wurde die Viscosität bei einer Temperatur einmal in einer Versuchsserie gemessen, in der man von tieferer zu höherer Temperatur fortschritt, das andere Mal, während man von höherer zu tieferer Temperatur übergang. In keinem der untersuchten Fälle zeigte sich eine Abhängigkeit der Viscosität von der Art des Erhitzens oder der Abkühlung. Eine Probe Cyclohexanon, die fast 1 Jahr lang gestanden hatte, zeigte sehr wenig verschiedene Werte von dem in der Übersicht aufgeführten frisch destillierten Cyclohexanon; die Unterschiede überstiegen jedoch die Versuchsfehler.

Acetophenon		α -Hydrindon		Cyclopentanon	
T	$\eta \cdot 10^5$	T	$\eta \cdot 10^5$	T	$\eta \cdot 10^5$
23,68	1737	42,08	3538	19,97	1169
25,85	1691	50,45	2885	31,70	989
30,89	1553	59,04	2402	41,87	859
35,16	1469	67,77	2042	53,74	736
39,73	1373	75,46	1800	61,33	674
47,45	1232	79,80	1685	68,40	625
49,81	1199	84,07	1583	75,66	579
56,81	1090	87,92	1502	83,50	533
66,43	965			90,14	504
73,31	943				
79,57	826				

Cyclohexanon
frisch destilliert

T	$\eta \cdot 10^5$
14,26	2598
25,86	2047
36,31	1702
44,89	1472
55,34	1278
64,87	1122
73,53	951
81,26	890
90,51	793

d-Fenchon

T	$\eta \cdot 10^5$
15,39	4766
25,99	3617
42,16	2529
50,83	2106
59,42	1801
67,77	1560
75,59	1381
83,07	1242
89,48	1133

 cis- β -Hydrindanon
(Carbonyl im Fünfring)

T	$\eta \cdot 10^5$
12,98	9299
18,49	7777
25,36	6317
34,74	4911
44,25	3909
54,98	3086
66,36	2489
76,12	2113
86,87	1798

 trans- β -Hydrin-
danon (Carbonyl im
Fünfring)

T	$\eta \cdot 10^5$
12,77	7979
20,25	6110
30,20	4614
42,67	3379
53,86	2708
64,12	2166
75,45	1789

 trans- α -Dekalon

T	$\eta \cdot 10^5$
33,00	4160
39,26	3583
46,83	3038
53,03	2673
60,76	2311
68,52	2032
75,58	1815
81,97	1647
89,91	1469

 cis- β -Dekalon

T	$\eta \cdot 10^5$
13,11	14450
16,24	12585
16,29	12310
19,16	11540
21,42	10696
23,08	10068
27,07	8845
31,40	7714
35,61	6825
40,01	6011
49,91	4637
59,82	3650
69,89	2892
80,21	2445
83,93	2291

 trans- β -Dekalon

T	$\eta \cdot 10^5$
14,95	6124
22,33	5035
30,37	4141
39,96	3350
50,18	2762
59,93	2309
70,39	1916
80,39	1690
89,96	1487

Menthol

T	$\eta \cdot 10^5$
52,16	7368
58,92	5056
62,40	4326
67,58	3377
72,85	2765
80,76	2092
90,51	1540

 trans- α -Dekalol 63

T	$\eta \cdot 10^5$
61,41	13970
66,37	10680
71,21	8482
76,88	6652
81,20	5608
85,71	4747
91,02	3933

trans- α-Dekalol 49		cis- β-Dekalol 18 (b)		trans- β-Dekalol 75	
<i>T</i>	$\eta \cdot 10^5$	<i>T</i>	η	<i>T</i>	$\eta \cdot 10^5$
50,12	12490	25,56	7,8675	74,45	11139
56,67	9516	33,16	3,6467	75,17	10759
61,53	7355	33,18	3,5909	77,79	9633
66,58	6017	43,08	1,4749	79,94	8860
70,09	5276	50,18	0,8227	85,22	7106
75,04	4440	59,84	0,4249	90,13	5905
80,01	3743	59,91	0,4213		
82,85	3458	69,98	0,2334		
85,27	3198	80,21	0,1405		
91,56	2711	90,34	0,0891		

trans- β-Dekalol 53		cis-4-Oxy- hydrindan I (b) ¹⁾		Cyclohexylacetat	
<i>T</i>	$\eta \cdot 10^5$	<i>T</i>	η	<i>T</i>	$\eta \cdot 10^5$
55,99	15796	35,19	1,2458	10,44	2853
57,95	14332	40,14	0,7999	25,49	2001
60,82	12509	46,14	0,4814	40,54	1510
66,33	9866	53,22	0,2922	59,93	1106
70,39	8384	59,66	0,1953	75,65	897
77,14	6910	68,93	0,1190		
80,43	5737	79,09	0,0756		
85,23	4898	90,00	0,0494		
90,56	4127	36,53	1,0608		
55,33	16031	33,63	1,3755		
54,92	16353	30,45	1,8683		
54,29	16851	24,59	3,4761		
53,72	17319	19,84	6,0371		
52,43	18484				
51,71	19170				
50,91	19971				
52,41	18513				
53,39	17156				
55,33	15908				
58,78	13566				
58,82	13475				
57,67	14370				

trans-α-Dekalyl- 63-acetat	
<i>T</i>	$\eta \cdot 10^5$
12,79	10558
15,61	9355
22,37	7185
30,86	5386
33,29	4330
50,48	3150
60,49	2528
69,08	2127
80,23	1744
90,31	1481

cis-4-Oxy- hydrindan II (b) ²⁾	
<i>T</i>	η
20,00	5,04
30,00	1,59
40,00	0,626
50,00	0,289
60,00	0,157
70,00	0,0915
80,00	0,0598

¹⁾ Schmp. 31°. Dargestellt durch Umsetzung des cis-4-Amino-hydrindans, Acetylverbindung Schmp. 134°, mit salpetriger Säure. Reinigung über das saure Phthalat vom Schmp. 134°.

²⁾ Bisher noch nicht krystallisiert erhalten. Dargestellt durch Umsetzung des cis-4-Aminohydrindans, Acetylverbindung Schmp. 94°, mit salpetriger Säure. Reinigung über das saure Phthalat vom Schmp. 145°. Messungen von R. Schlüter.

trans- α -Dekalyl 49-acetat

T	$\eta \cdot 10^5$
90,31	1598
80,92	1865
69,87	2296
59,64	2754
51,02	3357
44,79	3933
39,95	4466
35,08	5123
29,94	5986

 cis- β -Dekalyl 105-acetat

T	$\eta \cdot 10^5$
32,18	7316
36,62	6320
42,16	5375
48,22	4558
59,02	3446
67,45	2860
75,14	2460
82,50	2160
90,01	1888

 trans- β -Dekalyl 75-acetat

T	$\eta \cdot 10^5$
11,84	9848
11,89	9945
15,89	8609
16,05	8527
20,94	7056
25,06	6271
33,47	4860
42,56	3806
51,42	3060
60,01	2536
71,02	2059
84,94	1620

 trans- β -Dekalyl 53-acetat

T	$\eta \cdot 10^5$
14,11	12283
20,17	9660
25,35	8020
33,20	6117
40,15	4983
50,07	3806
60,05	3029
68,91	2523
79,89	2053
90,22	1719