

Studien zur Chemie der Paraffine und Paraffingatsche. V

Synthese und physikalische Eigenschaften einiger 4-n-Propyl- und 2-Methyl-3-isopropyl-Alkane mit mehr als 10 C-Atomen

VON E. LEIBNITZ, W. HAGER, G. SACHSE UND R. WINKLER

Mit 9 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es werden die wichtigsten Synthesen verzweigtkettiger Alkane hinsichtlich Ausbeute und Reinheit der Endprodukte diskutiert. Am geeignetsten wurde für die Synthese der 4-n-propyl- und 2-Methyl-3-isopropyl-Alkane die GRIGNARD-Reaktion gefunden.

Von den dargestellten verzweigtkettigen Alkanen wurden Dichte, Brechungsindex, Oberflächenspannung, Kochpunkt, % C und % H bestimmt, Molvolumen, Molrefraktion und Parachor berechnet. Weiterhin wurden IR-Spektrogramme aufgenommen und die Fähigkeit der Adduktbildung mit Harnstoff untersucht.

Die Aufklärung der einzelnen Individuen in technischen Paraffinen und deren Einfluß auf die Eigenschaften derselben gewinnt zunehmend an technischer Bedeutung. Damit wächst die Notwendigkeit einer genauen Kenntnis geeigneter Modellsubstanzen. Wie noch an anderem Ort, berichten wir auch hier über durch Synthese gewonnene Modellsubstanzen.

Für die Synthese verzweigtkettiger Alkane sind mehrere Möglichkeiten bekannt. Als Ausgangsprodukte kommen im wesentlichen 3 Stoffgruppen in Frage, nämlich aliphatische Alkohole, Monocarbonsäuren und Ketone. Als geeignetste Methode wurde die GRIGNARD-Synthese gefunden. FISCHER¹⁾ erzielte bei der Herstellung von 2- und 3-Methylalkanen im Kettenlängenbereich von C₁₀—C₂₂ Ausbeuten von 42—48%, bezogen auf das eingesetzte Keton. Obwohl die GRIGNARD-Synthese wegen der angewandten milden Reaktionsbedingungen in den meisten Fällen einen eindeutigen Reaktionsverlauf gewährleistet, werden die Verhältnisse bei Verwendung stark verzweigter oder langkettiger Komponenten doch komplizierter. Nach Arbeiten von CONANT und BLATT²⁾

¹⁾ D. FISCHER, Dissertation TH Karlsruhe 1954.

²⁾ J. B. CONANT u. A. H. BLATT, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1227 (1929).

verliert dann die Additionsreaktion den Charakter einer Hauptreaktion. Neben der normalen GRIGNARD-Addition treten Reduktion, Enolisierung und Kondensation auf. Der Reduktionsmechanismus ist von PETROW und TSCHERNYSCHEW³⁾ und der Kondensationsmechanismus von SHINE und TURNER⁴⁾ untersucht worden.

1. Darstellung der verzweigt-kettigen Alkane

1.1 Herstellung der Alkylbromide

Die für die Herstellung der Alkylbromide notwendigen Alkohole wurden mittels Destillation eines Alkoholgemisches aus dem VEB DHW Rodleben über eine Säule mit etwa 50 theoretischen Böden gewonnen. Die physikalischen Konstanten der reinen Komponenten stimmen

mit den von RALSTON⁵⁾ angegebenen weitgehend überein. Im IR-Bereich zeigte das Absorptionsspektrum keine Fremdbanden. Die Alkylbromide wurden durch Einleiten von Bromwasserstoff in die Alkohole bei 100 bis 140° C⁶⁾, Heptadecyl- und Octadecylbromid durch mehrstündiges Kochen mit 40proz. Bromwasserstoffsäure und konzentrierter Schwefelsäure⁷⁾ dargestellt. Der nicht umgesetzte Alkohol wurde wie üblich mit H₂SO₄ konz. entfernt. Nach dem Waschen, Neutralisieren und Destillieren wurden die Alkylbromide säulenchromatographisch gereinigt wobei als Säulenfüllung bei 150° C aktiviertes Silicagel und als Eluatiionsmittel Petroläther dienten.

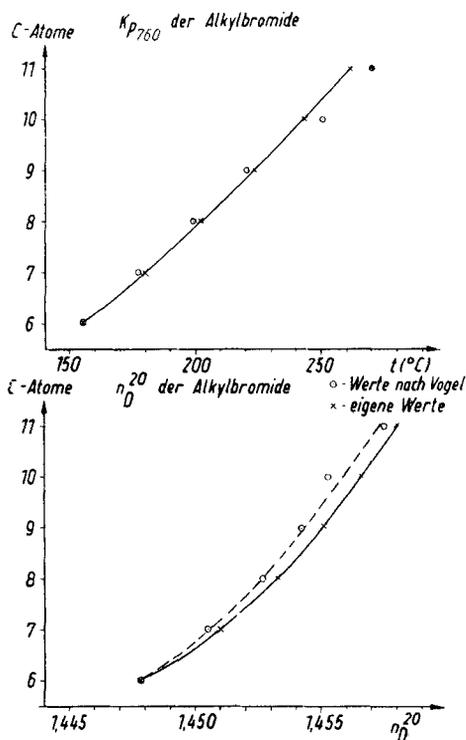


Abb. 1. K_p und n_D^{20} der Alkylbromide

³⁾ A. D. PETROW u. E. A. TSCHERNYSCHEW, Fortschr. Chem. XXII 10, 1188–1225 (1953).

⁴⁾ H. SHINE u. E. TURNER, J. Inst. Petrol. 36, 73 (1950).

⁵⁾ A. W. RALSTON, Fatty acids and their derivatives. New York und London (1948).

⁶⁾ Organic Syntheses Coll. Vol. II 246.

⁷⁾ Organic Syntheses Coll. Vol. I 28.

In Abb. 1 sind die von VOGEL⁸⁾ angegebenen und die gefundenen Werte für die Brechungsindizes und Kochpunkte der Alkylbromide in Abhängigkeit von der Kettenlänge dargestellt.

1.2 GRIGNARD-Reaktion

Die Herstellung der GRIGNARD-Lösungen erfolgte in der üblichen Weise, wobei Ausbeuten von 78–85% erzielt wurden. Unter Kühlung wurde zu den GRIGNARD-Lösungen Dipropyl- bzw. Diisopropylketon und Äther im Verhältnis 1:1 zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgte ebenfalls nach den üblichen Methoden.

Das Reaktionsprodukt enthielt bereits 5–12% Olefin (Titration nach KAUFMANN⁹⁾). Da der tertiäre Alkohol ohnehin dehydratisiert werden mußte, wurde das Produkt ohne Reinigung durch Destillation zur Dehydratisierung eingesetzt.

1.3 Dehydratisierung der tertiären Alkohole

Für eine schonende Wasserabspaltung wird eine Destillation mit Jod oder Naphthalin- β -sulfonsäure empfohlen¹⁰⁾¹¹⁾. Um vollständige Wasserabspaltung zu erreichen, ist meist eine mehrfache Destillation notwendig. Bei unvollständiger Wasserabspaltung ergaben sich bei der anschließenden Hydrierung Schwierigkeiten, da im Autoklav durch entstehendes Wasser der Katalysator zusammenballt und unwirksam wird. Zur Herstellung der 4 n-Propylalkane wurde mit Erfolg im Vakuum mit Naphthalin- β -sulfonsäure dehydratisiert und gleichzeitig das sich bildende Olefin aus der Reaktionsmischung abdestilliert. Die so erhaltenen Olefine waren rein und konnten ohne Schwierigkeiten hydriert werden. Isomerisierungserscheinungen wurden nicht festgestellt. Diese Beobachtung stimmt mit den Angaben von S. LANDA und J. CECH¹²⁾ überein, die bei der Synthese von 4 n-Propylnonadecan das Olefin ohne nachteilige Begleitumstände bei 10 Torr destilliert hatten.

Bei der Dehydratisierung der tert. Alkohole zur Herstellung der 2-Methyl-3-isopropylalkane ergaben sich jedoch schon bei der Behandlung der Alkohole mit Naphthalin- β -sulfonsäure bei 140°C Veränderungen am Kohlenstoffgerüst. Die Gewinnung eines einheitlichen Alkans war in solchen Fällen auch bei sorgfältiger Destillation im Anschluß an die Hydrierung nicht möglich. Die Isomerisierungserschei-

⁸⁾ A. VOGEL, J. Amer. chem. Soc. **1943**, 636.

⁹⁾ H. P. KAUFMANN u. M. C. KELLER, Fette u. Seifen **51**, 223 (1944).

¹⁰⁾ M. JAMISON u. M. LESSLIE, J. Inst. Petrol. **35**, 590 (1949).

¹¹⁾ F. R. BUCK u. a., J. Inst. Petrol. **35**, 631 (1949).

¹²⁾ S. LANDA u. J. CECH, Collection Czechoslovak. Chem. Commun. **5**, 204 (1933).

nungen waren besonders stark, wenn, wie bei der Herstellung der 4n-Propylalkene, das Produkt abdestilliert wurde. Gute Ergebnisse konnten erzielt werden, wenn der tert. Alkohol mit Naphthalin- β -sulfonsäure bei 105–110° C 3 Stunden erhitzt wurde, anschließend erfolgte dann eine Reinigung durch das schon bei der Untersuchung der Alkylbromide beschriebene säulenchromatographische Verfahren.

1.4 Hydrierung der Olefine

Die Hydrierung der reinen Olefine wurde bei 120–150 Atm. Wasserstoffdruck und 120–180° C in einem 500-ml-Schüttelautoklaven durchgeführt. Als geeignetster Katalysator erwies sich in Dioxan fein verteiltes RANEY-Nickel. Das Dioxan läßt sich auf Grund seiner Wasserlöslichkeit leicht aus dem Reaktionsprodukt entfernen.

Nach der Hydrierung wurde das gewonnene Alkan mit Schwefelsäure steigender Konzentration so lange geschüttelt, bis die Säure farblos blieb. Nach dem Waschen und Neutralisieren wurde das Produkt säulenchromatographisch gereinigt.

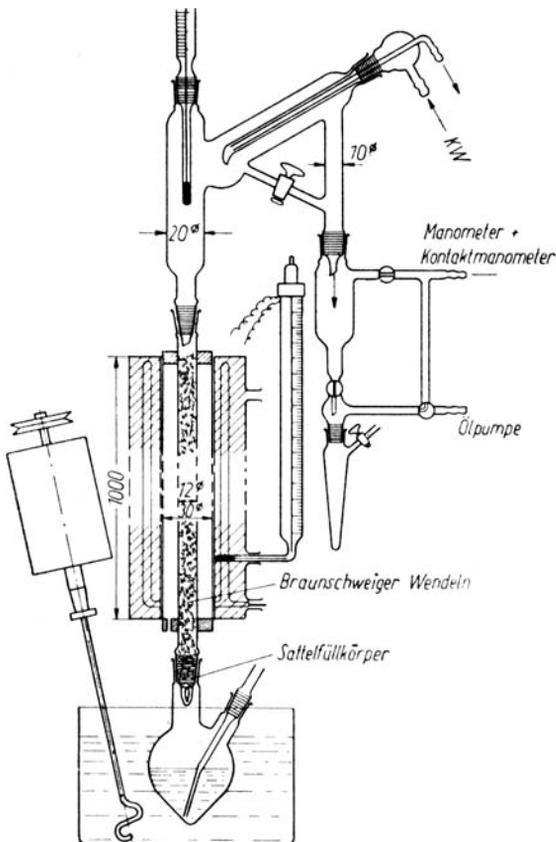


Abb. 2. Destillationsapparatur

1.5 Destillation der Alkane

Zur Destillation wurde die in Abb. 2 dargestellte Apparatur verwendet. Die Kolonnen-
testung ergab, berechnet nach der FENSKE-Gleichung¹³⁾, 54 theoretische Böden.

Die Destillationen wurden bei 20–1 Torr durchgeführt. Nur die Fraktionen wurden vereinigt, deren Brechung noch in der 4. Dezimale den gleichen Wert aufwiesen.

¹³⁾ C. FENSKE, *Ind. Engng. Chem.* **26**, 1169 (1934).

Die Ausbeute betrug für die 4 n-propyl-Alkane C_{11} — C_{16} 40—45% und C_{24} — C_{25} \sim 20% der Theorie, berechnet auf Alkylbromid. Bei den 2-Methyl-3-isopropyl-Alkanen wurden in Abhängigkeit von der Kettenlänge Ausbeuten von 9—19% erreicht. Die Werte der Elementaranalyse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1
Werte der Elementaranalyse

Verbindung	Kohlenstoff %		Wasserstoff %	
	gef.	ber.	gef.	ber.
4n-Propyl-oktan	84,51		15,50	
2-Methyl-3-isopropylheptan	84,57 84,52	84,52	15,56 15,47 15,46	15,48
4n-Propyl-nonan	84,57		15,27 15,22	
2-Methyl-3-isopropyl-oktan	84,56 84,59	84,61	15,32 15,33	15,39
4n-Propyl-decan	84,67		15,31 15,34	
2-Methyl-3-isopropyl-nonan	84,74 84,73	84,69	15,49 15,45	15,31
4n-Propyl-undecan	84,78		15,22 15,28	
2-Methyl-3-isopropyldecan	84,73 84,72	84,76	15,26 15,22	15,24
4n-Propyl-dodecan	84,76		15,32 15,34	
2-Methyl-3-isopropylundecan	84,72 84,83	84,81	15,19 15,19	15,19
4n-Propyl-tridecan	84,85 84,74		15,21 15,18	
2-Methyl-3-isopropyl-dodecan	84,81 84,85	84,86	15,14 15,14	15,14
4n-Propyl-heneicosan	84,91 84,75	85,12	14,79 14,82	14,88
4n-Propyl-docosan	84,95 84,84	85,14	14,86 14,71	14,86

2. Bestimmung der physikalischen Konstanten

Die bestimmten physikalischen Konstanten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

	K.p. 760 Torr (°C)	Ep	n_D^{20}	D_4^{20} $\left(\frac{g}{cm^3}\right)$	Molvol. $\left(\frac{cm^3}{gmol}\right)$ V _{ver.}	Oberfl. Spannung. (dyn/cm)	Molrefrakt.		Parachorwerte			
							ber.	theor.	reduz. n. GIBLING	nach GIBLING	nach M.u.P.	experi- mentell
4-n-Propyl-octan . .	182,6	nicht krist.	1,4196	0,7455	210,3	24,34	53,02	53,00	466,4	468,5	470,8	465,7
4n-Propyl-nonan . .	202,5	nicht krist.	1,4235	0,7533	226,1	25,27	57,64	57,62	506,2	508,7	510,8	506,9
4n-Propyl-decan . .	221,7	—67	1,4271	0,7601	242,5	26,03	62,28	62,23	546,0	549,0	550,8	548,0
4n-Propyl-undecan .	240,0	—57	1,4308	0,7665	258,1	26,63	66,93	66,85	585,8	588,2	590,8	588,0
4n-Propyl-dodecan .	257,4	—47	1,4335	0,7721	274,4	26,95	71,58	71,47	625,6	629,5	630,8	626,8
4n-Propyl-tridecan .	273,8	—28	1,4360	0,7768	290,7	27,20	76,22	76,09	665,4	669,9	670,8	665,6
4n-Propyl-heneicosan	380	+ 8	1,4488	0,8012	420,9	29,02	113,32	113,03	983,8	993,7	990,8	980,9
4n-Propyl-docosan .	392	+20,8	1,4498	0,8040	437,2	29,18	117,82	117,65	1023,6	1034,3	1030,8	1020
2-Methyl-3-iso- propyl-heptan . .	178,1	nicht krist.	1,4237	0,7557	206,82	24,15	52,74	53,0	462,0	464,1	470,8	458,5
2-Methyl-3-iso- propyl-octan . . .	197,7	—74	1,4274	0,7623	223,33	24,60	57,40	57,62	501,8	504,3	510,8	497,4
2-Methyl-3-iso- propyl-nonan . . .	218,1	—69,1	1,4305	0,7683	239,95	25,23	62,05	62,23	541,6	544,6	550,8	537,7
2-Methyl-3-iso- propyl-decan . . .	236,3	—49,0	1,4336	0,7742	256,24	25,73	66,67	66,85	581,4	584,8	590,8	577,1
2-Methyl-3-iso- propyl-undecan . .	254,8	—42,6	1,4368	0,7802	272,16	26,37	71,28	71,47	621,2	625,1	630,8	616,7
2-Methyl-3-iso- propyl-dodecan . .	273,6	—22,5	1,4388	0,7836	288,95	26,57	75,97	76,09	661,0	665,4	670,8	656,2

2.1 Kochpunkte

Die Kochpunkte wurden in einem Ebulliometer nach U. v. WEBER bei dem jeweils herrschenden Luftdruck bestimmt und nach den Tabellen der COX-CHART-FAMILIES von DREISBACH¹⁴⁾ auf 760 Torr umgerechnet. Um Zersetzungen zu vermeiden, wurden die Bestimmungen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

In Abb. 3 sind die experimentell bestimmten Kochpunkte graphisch dargestellt.

2.2 Erstarrungspunkte

Die verwendete Apparatur entsprach in ihrer Anordnung der zur kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung üblichen Einrichtung. Der Innenraum war luftdicht abgeschlossen, um die Kondensation von Wasser-

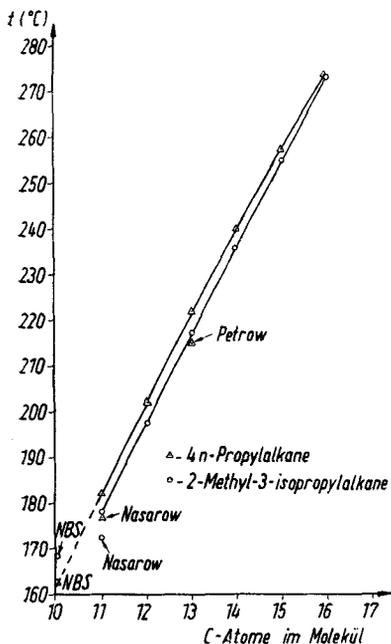


Abb. 3. Kochpunkte bei 760 Torr

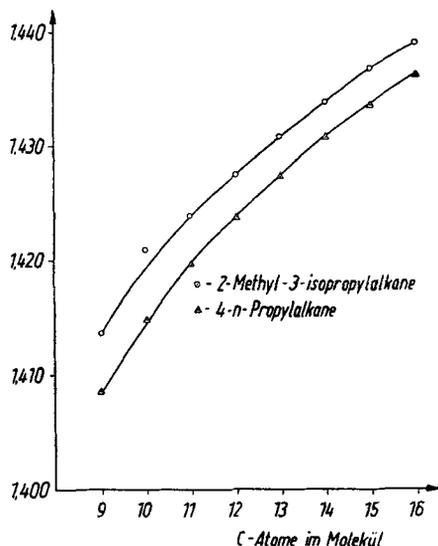


Abb. 4. Brechungsindizes n_D^{20} homologer Reihen von Isoalkanen

dampf weitgehend auszuschließen Die Abkühlungsgeschwindigkeit betrug 0,2—0,3° C pro Minute. Die Temperaturablesungen erfolgten in Abständen von 30 s.

¹⁴⁾ R. R. DREISBACH, Pressure-Volume-Temperature Relationship of Org. Compound, 3. Aufl. Sandusky (Ohio) 1952.

Nach einer geringen Unterkühlung stieg die Temperatur durch die frei werdende Erstarrungswärme auf einen über längere Zeit konstant bleibenden Wert, d. h. auf den Erstarrungspunkt, an.

Die niederen Glieder der homologen Reihen: 4n-Propyloctan, 4n-Propylnonan und 2-Methyl-3-isopropylheptan ergaben keine Kristallisate, sondern nur glasige Massen.

2.3 Brechungsindizes

Die Brechungsindizes wurden mit einem ABBE-Refraktometer mit einer Genauigkeit von $\pm 0,0001$ bestimmt.

Sie sind in Abb. 4 graphisch dargestellt.

2.4 Dichten und Molvolumen

Die Bestimmung der Dichten erfolgte in Pyknometern. Bei den Eichungen und Bestimmungen wurde jeweils eine Stunde auf 20°C temperiert, wobei die Schaltgenauigkeit des verwendeten Thermostaten $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$ betrug. Die Dichtewerte wurden mit der notwendigen Auftriebskorrektur versehen.

Das Molvolumen bzw die Dichte, sowie der Brechungsindex von n-Alkanen lassen sich mit Hilfe empirischer Formeln aus der Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül errechnen. Für verzweigt-kettige Alkane sind diese Beziehungen jedoch nicht anwendbar.

2.5 Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung als Grundlage der Berechnung des Parachors wird gegenwärtig fast ausschließlich mit Hilfe der Blasendruck-Methode ermittelt, deren Beschreibung sich unter anderen bei A. EUCKEN und R. SUHRMANN¹⁵⁾ findet. Dieses Verfahren ist sehr genau und erfordert nur geringen apparativen Aufwand. Es beruht auf einer Messung des Druckes, der erforderlich ist, um eine Luftblase aus einer engen Kapillare in die zu untersuchende Flüssigkeit zu drücken. Dabei muß der von der Oberflächenspannung und dem Radius der Kapillare abhängende Kapillardruck überwunden werden. Es gilt die Beziehung

$$\sigma = \frac{r}{2} (p_m - \rho h' \cdot g).$$

Sämtliche Messungen wurden bei 20°C vorgenommen. Die Radien der verwendeten Kapillaren wurden durch Messung der Eintauchtiefe und des Maximaldrucks bei Wasser ermittelt. Die erhaltenen Werte

¹⁵⁾ A. EUCKEN u. R. SUHRMANN, Physikalisch-chem. Praktikumsaufgaben. Leipzig 1952, S. 281.

wurden zusammen mit den für Wasser bekannten Werten der Dichte und der Oberflächenspannung in die oben gegebene Beziehung eingesetzt. Zur Kontrolle bestimmten wir die in der Literatur mit 28,88 dyn/cm angegebene Oberflächenspannung des Benzols als Mittelwert von 4 Messungen zu 28,72 dyn/cm.

2.6 Molekularrefraktion

Die für alle synthetisch hergestellten verzweigten Alkane berechneten Molrefraktionen sind in der Tab. 2 enthalten. Die Berechnung wurde nach der LORENZ-LORENTZschen Formel durchgeführt.

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

2.7 Parachor

Der Parachor, ursprünglich von SUGDEN¹⁶⁾ als empirische Größe eingeführt, hängt entsprechend den Erkenntnissen von EUCKEN¹⁷⁾ eng mit dem Nullpunktvolumen zusammen und läßt sich deshalb auch additiv aus Inkrementen berechnen¹⁸⁾. Die Tatsache, daß er mit den kritischen Daten, der Viskosität, der Molekularrefraktion, der molaren Verbrennungswärme und anderen Daten der jeweiligen Verbindung in einer mathematisch erfaßbaren Beziehung steht, läßt das Interesse an ihm ständig weiter anwachsen. Bereits länger bekannt und an Kohlenwasserstoffen umfassender untersucht ist der Einfluß von Kettenverzweigungen auf den nach SUGDEN ermittelten Parachorwert. Die Größe der Differenz zwischen ihm und dem aus den Inkrementen berechneten Wert kann — auf allerdings nicht völlig befriedigende Weise — mit der Struktur der untersuchten Verbindung in Beziehung gebracht werden. Besonders unzulänglich ist diese Theorie jedoch bei stark verzweigten und höhermolekularen Verbindungen, wie sie in unserem Falle vorliegen. Die Beziehung von SUGDEN lautet:

$$P = \frac{M}{d_{Fl.} - d_D} \cdot \sigma \frac{1}{4}$$

Bei der Berechnung von P vernachlässigten wir die Dichte des gesättigten Dampfes, da bei 20° C nur der geringe Dampfdruck von maximal 0,5 mm Hg erreicht wurde. Nach dem partiellen Differenzieren der Formel von SUGDEN und Einsetzen der Werte errechnete sich der absolute Fehler des experimentell ermittelten Parachors zu $dP = \pm 0,14$.

¹⁶⁾ S. SUGDEN, J. chem. Soc. London **125**, 1185 (1923).

¹⁷⁾ A. EUCKEN, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Fachgruppe III 340 (1933).

¹⁸⁾ S. A. MUMFORD u. J. W. C. PHILLIPS, J. chem. Soc. [London] **1929**, 2112.

Der Einfluß der Art und Stellung von Verzweigungen bei Alkanen auf deren physikalische Eigenschaften wurde durch W. HAGER anläßlich eines Vortrages, gehalten auf der Jahreshauptversammlung der DGF 1958 in Köln, diskutiert¹⁹⁾.

3. Infrarot-Spektrum

Die IR-Spektren der von uns hergestellten Alkane wurden mit einem Zweistrahlgerät mit optischer Nullabgleichung aufgenommen. Die auf den Valenzschwingungen der CH-Bindung beruhenden Banden sind zur Konstitutionsaufklärung geeignet, da die Gruppierungen $\geq\text{CH}$, $>\text{CH}_2$ und $-\text{CH}_3$ unterschieden werden können. Bei der mit NaCl-Prismen erzielbaren Auflösung wird jedoch nur eine Bande bei 3000 cm^{-1} angedeutet.

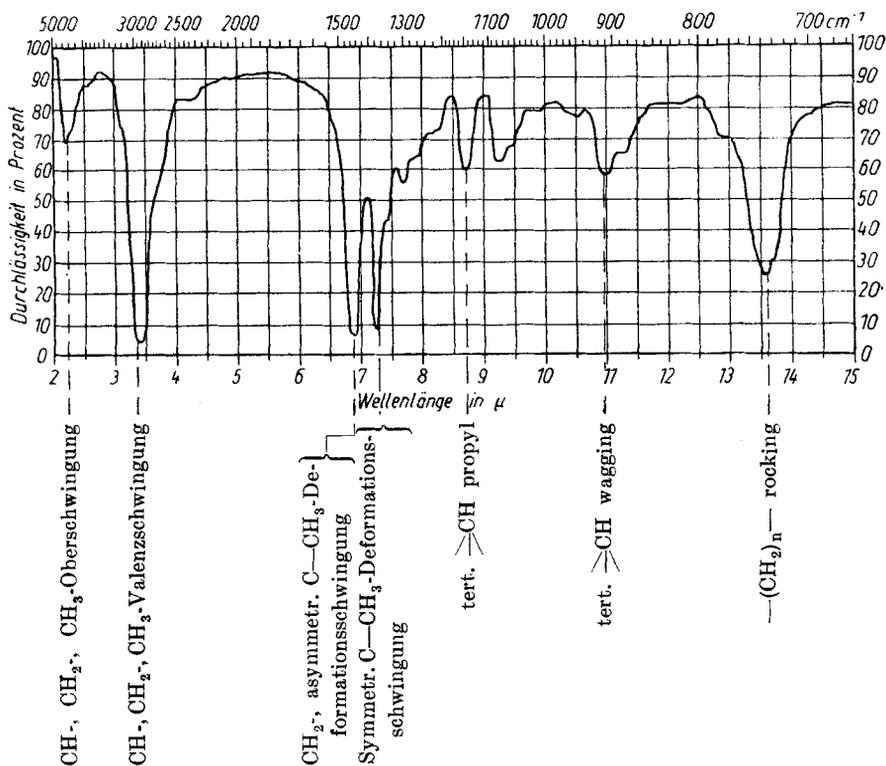


Abb. 5. IR-Spektrum: 4-n-Propyloctan

¹⁹⁾ W. HAGER, Vortrag auf der Hauptvers. der DGF 1958, Ref.: Fette, Seifen, Anstrichmittel **60**, 1026 (1958).

Die Banden der CH_2 -Deformation und der asymmetrischen CH_3 -Deformation erscheinen gewöhnlich bei 1465 und 1450 cm^{-1} . Meist tritt jedoch, wie auch in unserem Falle, eine breite Bande bei $1450\text{--}1475\text{ cm}^{-1}$ auf. Die symmetrische Deformationsschwingung der CH_3 -Gruppe verursacht eine Bande bei $1370\text{--}1385\text{ cm}^{-1}$. Ihre Intensität ist der Zahl der

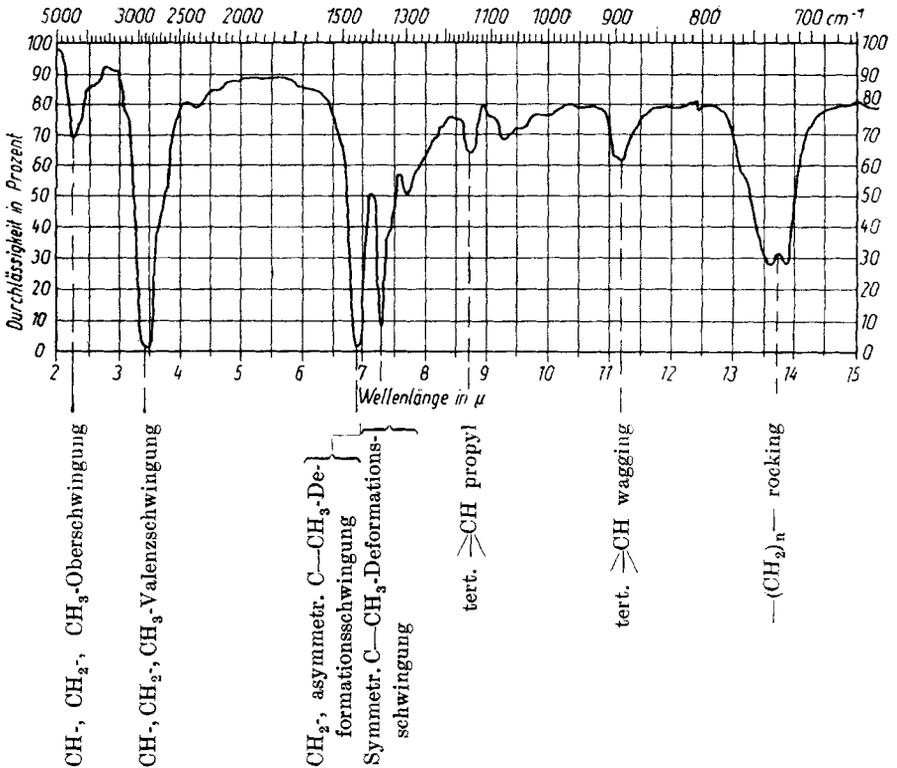


Abb. 6. IR-Spektrum: 4-n-Propyldodekan

vorhandenen CH_3 -Gruppen direkt proportional. Bei den Spektren der 4 n-Propylalkane ist sie gut ausgeprägt.

Eine Aufspaltung dieser Bande erfolgt bei Vorhandensein verzweigter Ketten, wenn sich zwei Methylgruppen am selben Kohlenstoffatom befinden. Wie zuerst von THOMPSON und TORKINGTON²⁰⁾ festgestellt wurde, lassen sich verschiedene Kettenverzweigungen aus der Lage und den relativen Intensitäten der durch Aufspaltung entstandenen zwei Banden erkennen. Bei Vorhandensein der Isopropylgruppe zeigt sich eine be-

²⁰⁾ THOMPSON u. TORKINGTON, Proc. Roy. Soc. London, Sec. A 184, 3 (1945).

sonders starke Aufspaltung, wobei beide Banden etwa gleichweit von der Normallage entfernt sind und ungefähr gleiche Intensitäten haben. Das erwies sich bei unseren Spektren der 2-Methyl-3-isopropylalkane als zutreffend. Die gefundenen Banden von 1365 und 1385 cm^{-1} entsprechen etwa den in der Literatur ²¹⁾ angegebenen von 1350 und 1385 cm^{-1} .

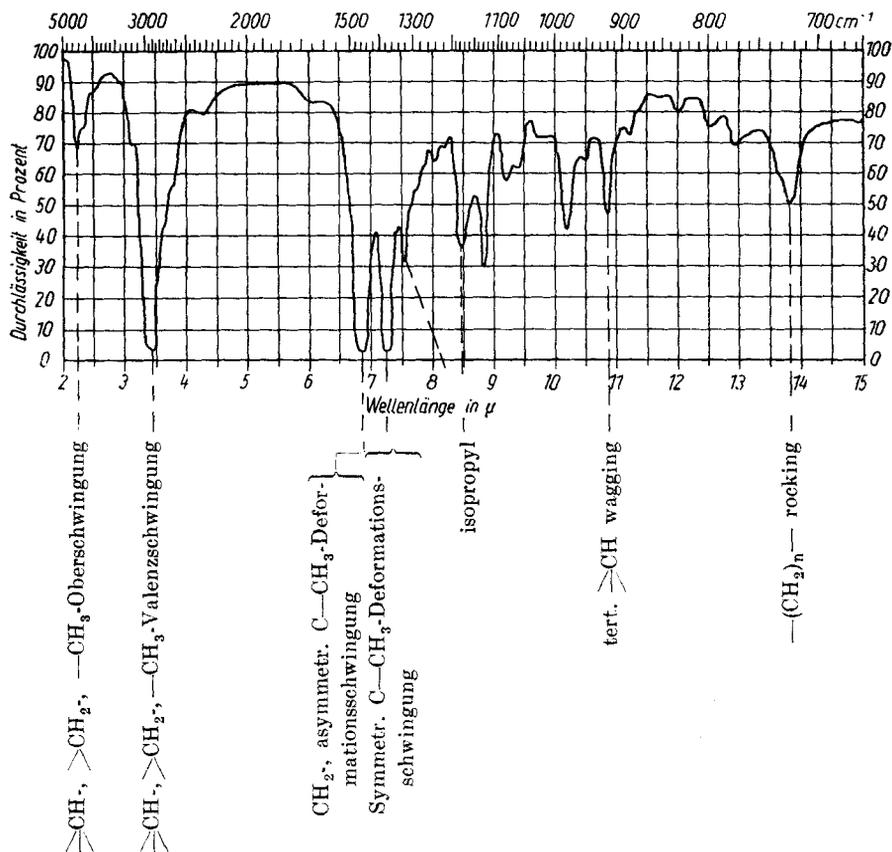


Abb. 7. IR-Spektrum: 2-Methyl-3-isopropylheptan

Bei allen von uns hergestellten Alkanen ist die $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \end{array}$ -Deformationsbande in der Nähe von $1340\text{--}1345\text{ cm}^{-1}$ deutlich zu erkennen.

Gerüstschwingungen sprechen gewöhnlich auf Verzweigungen in unmittelbarer Umgebung der schwingenden Gruppe stark an, was sich in beträchtlichen Frequenzverschiebungen zeigt. Eine Ausnahme davon bildet neben der tertiären Butylgruppe die Isopropylgruppe. SIMPSON

²¹⁾ SHEPPARD u. SIMPSON, Quart. Rev. 7, 19 (1953).

und SUTHERLAND²²⁾ berechneten die zu erwartenden Schwingungen und sagten bei der Isopropylkonfiguration Banden von 1170 und 1145 cm^{-1} voraus. In angenäherter Übereinstimmung mit entsprechenden experimentellen Befunden zeigten sich bei den 2-Methyl-3-isopropylalkanen Absorptionen bei 1170 und 1135 cm^{-1} . Die Spektren der 4 n-Propyl-

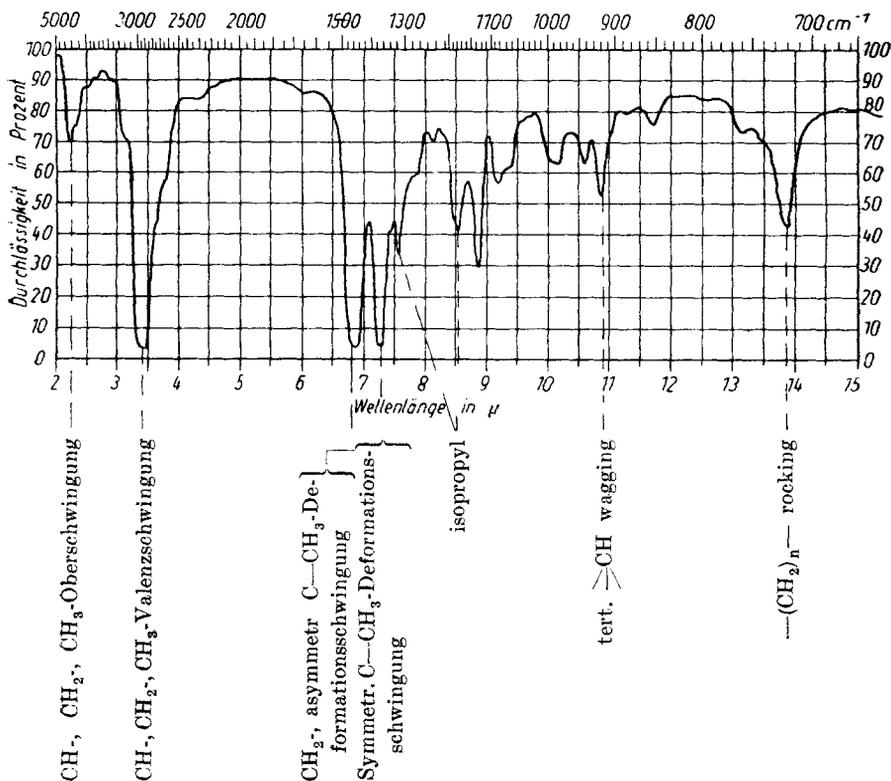


Abb. 8 IR-Spektrum: 2-Methyl-3-isopropyloktan

alkane lassen das tertiäre Kohlenstoffatom durch eine Bande bei 1150 cm^{-1} erkennen. Eine Bande bei 900 cm^{-1} ist der Kettenschwingung des tertiären Kohlenstoffatoms zuzuschreiben. Ketten vom Typ $-(\text{CH}_2)_n-$, wobei $n \geq 1$ ist, sind Anlaß zu einer starken Absorption im Gebiet 720 cm^{-1} . Die Spektren unserer Iso-Alkane, von denen fünf abgebildet sind, zeigten diese, mit der Länge der Kette an Intensität zunehmende Bande.

²²⁾ SUTHERLAND u. SIMPSON, J. chem. Physics 15, 153 (1947).

In den Spektren treten keine Verunreinigungen zuzuordnende Absorptionsbanden auf.

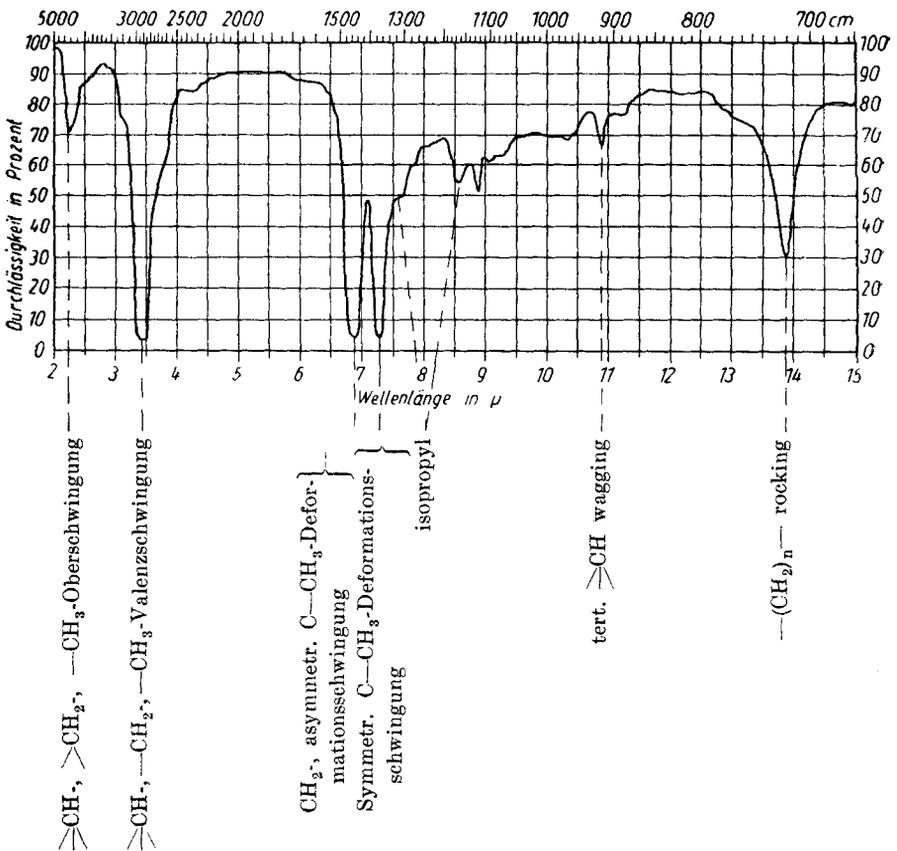


Abb. 9. IR-Spektrum: 2-Methyl-3-isopropyldodekan

4. Harnstoffadduktbildung

Alle synthetisierten verzweigt-kettigen Alkane bilden mit Harnstoff keine Addukte.

Herrn Dr. GEPPERT sei für die IR-Aufnahmen gedankt.

Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie
Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. u. med. Institute bei der
Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juni 1959.