

Synthese einiger *n*-Alkylcycloalkane und Bestimmung ihrer Dichten und Viskositäten^{1,2}

Von

R. Riemschneider und G.-A. Hoyer

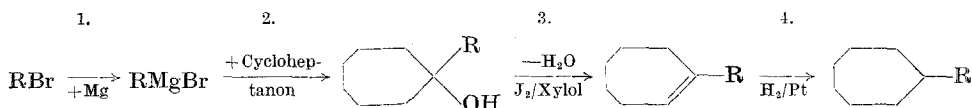
Aus dem Institut für Biochemie der Freien Universität Berlin
und dem Chemischen Institut der Universität Santa Maria

(Eingegangen am 6. Februar 1967)

Es wird die Darstellung einiger *n*-Alkylcyclopropane, -cycloheptane und -cyclooctane beschrieben. Die Dichten und Viskositätswerte, jeweils im Temperaturbereich von 20—80°³ werden angegeben.

Für Untersuchungen über den Einfluß chemischer Strukturmerkmale auf physikalische Eigenschaften von *n*-Alkyl-cycloalkanen haben wir die entsprechenden Verbindungen mit einem 3-, 7- bzw. 8-Ring, die noch nicht in der Literatur beschrieben waren, synthetisiert und vermessen.

Die *n*-Alkylcycloheptane werden nach folgendem Schema in vier Stufen dargestellt:



Die Metallierung zur Grignardverbindung erfolgt in der 1. Stufe nach üblicher Weise. In der 2. Stufe addiert man die Grignardverbindung an Cycloheptanon. Dabei kann als Nebenreaktion eine Reduktion des cyclischen Ketons durch das Grignardreagens eintreten⁴.

Diese unerwünschte Reaktion läßt sich durch langsame Einwirkung des Cycloheptanons auf die Grignardverbindung bei guter Durchmischung

¹ 11. Mitt. der Reihe „Konstitution und physikalische Eigenschaften“.

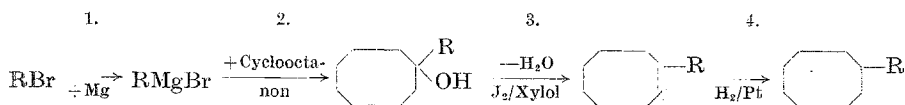
² 9. Mitt.: R. Riemschneider und J. Sickfeld, Mh. Chem. **93**, 933 (1962).

³ Alle Temperaturangaben in °C.

⁴ D. G. M. Diaper, Canad. J. Chem. **33**, 1720 (1955).

unterhalb -10° vermeiden. Auf eine Reindarstellung der 1-*n*-Alkylcycloheptan-1-ole wurde verzichtet, da bei der Destillation schon teilweise Dehydratisierung eintrat. Deshalb wurden nur Nebenprodukte entfernt, die bis 150° im Vakuum sieden, wie z. B. nicht umgesetztes Cycloheptanon. Die rohen tert. Carbinole dehydratisiert man in Xylollösung mit katalytischen Mengen Jod in der 3. Stufe, indem man das gebildete Wasser mittels eines Wasserabscheiders entfernt. Dabei erfolgt jeweils Bildung gleicher Mengen Wasser bei gleichen molaren Ansätzen. Dieses Phänomen erklärt sich durch die chemische Gleichwertigkeit der tert. Carbinole und damit letztlich der Alkylbromide. Die 1-*n*-Alkyl-1-cycloheptene, farblose Flüssigkeiten, die leicht Brom in Eisessig addieren, wurden durch fraktionierte Destillation isoliert und durch Behandlung mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, Na-Metall und Bleicherde gereinigt. Als Nebenprodukte lassen sich Alkanole, die durch Hydrolyse der entsprechenden unumgesetzten Alkylbromide entstehen, und die Kupplungsprodukte aus Grignardverbindung und Alkylbromid isolieren. Die 4. Stufe stellt die katalytische Hydrierung mit PtO_2 -Katalysator in Eisessigemulsion dar. In überraschend kurzen Zeiten ist die H_2 -Aufnahme quantitativ. Die Isolierung der *n*-Alkylcycloheptane erfolgt nach Reinigung mit konz. H_2SO_4 , Erhitzen mit Na und Behandeln mit Bleicherde durch fraktionierte Destillationen. Die so zugänglichen Kohlenwasserstoffe sind durchweg farblose Flüssigkeiten.

Die *n*-Alkylcyclooctane werden nach einem analogen Reaktionsschema synthetisiert:



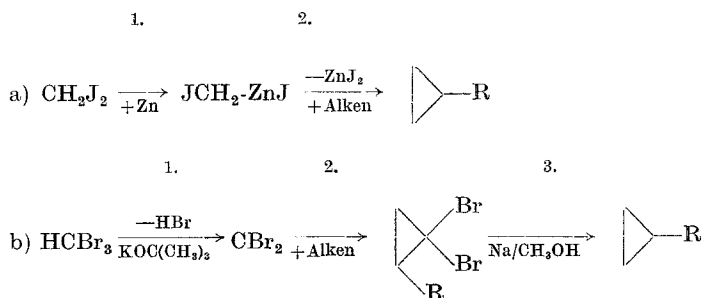
Die Arbeitsweise entspricht im wesentlichen der bei den *n*-Alkylcycloheptanen. In einigen Punkten wird jedoch andersartig verfahren. Da die 1-*n*-Alkylcyclooctan-1-ole noch leichter Wasser abspalten als die entsprechenden 7-Ringverbindungen, wird nur der Äther bis 60° Badtemperatur abgezogen. Bei der katalytischen Dehydratisierung werden jeweils wieder gleiche Mengen Wasser abgespalten, jedoch in kleinerer prozentualer Menge (44% in bezug auf Cyclooctanon) als bei den 1-*n*-Alkylcycloheptenen (75% in bezug auf Cycloheptanon). Dieses Phänomen erklärt sich durch die besonderen Konstellationen von Cyclanonen im Gebiet der mittleren Ringe^{5, 6}. Bei diesen ist der Sauerstoff gegen die Mitte des Ringes gekehrt, weil diese Konstellation eine günstigere der Polymethylenkette erlaubt. Bei Cyclanonen mit 6 und weniger Ringgliedern aber ist das O-Atom aus sterischen Gründen nach außen gedreht. Die O-Innen-Konstellation ist für Additionsreaktionen wegen sterischer

⁵ L. Ruzicka und J. B. Buijs, *Helv. Chim. Acta* **15**, 8 (1932).

⁶ V. Prelog und M. Kobelt, *Helv. Chim. Acta* **32**, 1187 (1949).

Hinderung ungünstiger als die O-Außen-Konstellation. Vom Cyclohexanon zum Cyclodecanon erfolgt allmählicher Übergang von der O-Außen- zu der O-Innen-Konstellation. Folglich muß auch Cyclooctanon geringere Umsätze als Cycloheptanon liefern. Die Hydrierung der 1-*n*-Alkylcyclooctene, farbloser Flüssigkeiten, die leicht Brom in Eisessig addieren, verläuft langsamer als die der entsprechenden 7-Ringverbindungen. Die Konstellationen der substituierten Cyclooctene erschweren offensichtlich die H₂-Addition. Die erhaltenen Kohlenwasserstoffe sind wieder farblose Flüssigkeiten.

Die Darstellung der *n*-Alkylcyclopropane erfolgt auf 2 voneinander unabhängigen Wegen:



Der Weg a) führt in 2 Stufen zum Ziel und wird zur Synthese größerer Mengen der Verbindungen benutzt. Mit Hilfe des Weges b), der in 3 Stufen die *n*-Alkylcyclopropane ergibt, wird die Struktur der nach a) erhaltenen Verbindungen gesichert. In der 1. Stufe des Weges a) wird eine JCH₂—ZnJ-Lösung aus Methylenjodid und einem Zn—Cu-Paar, das nach *Shank* und *Shechter*⁷ leicht erhältlich ist, nach der für Metallierungen üblichen Methodik synthetisiert. Addition dieser Organozinkverbindung an die Doppelbindung der eingesetzten Olefine und nachfolgende ZnJ₂-Abspaltung führen zu den *n*-Alkylcyclopropanen, die nach üblicher Aufarbeitung und zweimaliger fraktionierter Destillation als farblose Flüssigkeiten anfallen. Die Ausbeuten dieses Syntheseweges sind nicht sehr hoch. Aus Vorfraktionen der 1. fraktionierten Destillation werden große Mengen nicht umgesetzten Olefins isoliert, die nach Reinigung von neuem eingesetzt werden.

Bei der Methode b) geht man von Bromoform aus, das durch Umsatz mit K-tert.-Butylat in das Dibromcarben übergeführt wird. Dieses lagert sich sofort an das Olefin unter Bildung des entsprechenden Dibromcyclopropan an, welches nach üblicher Aufarbeitung und fraktionierter Destillation rein erhalten wird. Die Umsätze sind verhältnismäßig gut. Als Nebenprodukte können nicht umgesetztes Bromoform und Alken isoliert

⁷ R. S. Shank und H. Shechter, J. Org. Chem. **24**, 1825 (1959).

werden. In der 3. Stufe werden die Bromatome hydrogenolytisch mit Na in Methanol abgespalten. Trotz guter Durchmischung sind die Ausbeuten der Hydrierung schlecht. Größere Mengen des Ausgangsproduktes werden zurückgewonnen. Die Mengen der isolierten Endprodukte genügen jedoch, um die Konstitutionen der nach Methode a) gewonnenen Verbindungen zu bestätigen.

Es werden die Dichten und kinematischen Viskositäten im Temperaturintervall von 20—80° bestimmt. Für die Dichtemessungen werden 5 ml-Pyknometer benutzt, mit denen eine hinreichende Reproduzierbarkeit der Resultate erzielt wird. Temperatureinregelung erfolgt durch Einbringung in einen Umlaufthermostaten. Die Zähigkeitswerte mißt man mit einem neuartigen *Ubbelohde*-Viskosimeter⁸, das ein hängendes Kugelniveau besitzt, und das so konstruiert ist, daß keine Korrekturen wegen einseitig wirkender Oberflächenspannung erforderlich sind. Die Temperatur wird im Viskosimeter selbst gemessen. Ihre Einregelung erreicht man durch Verbindung mit einem Thermostaten.

Experimenteller Teil

1-n-Hexylcycloheptan-1-ol (I)

Zu der Grignardlösung aus 7,0 g Mg und 42 g *n*-Hexylbromid in 100 ml absol. Äther werden bei —10° 25 g Cycloheptanon in 50 ml absol. Äther langsam und unter Rühren zugetropft. Nach Stehen über Nacht bei Raumtemp. wird die Reaktionslösung in eine Mischung aus 150 g Eis, 65 ml 25proz. HCl und 25 ml Wasser gegossen. Nach Trennung der Schichten wäscht man die Ätherphase mit Wasser, 10proz. Na₂CO₃-Lösung und Wasser. Nach Trocknen über Na₂SO₄ werden Äther und Nebenprodukte im Vak. bis 150° Badtemp. abdestilliert. Der Rückstand ist rohes *1-n*-Hexylcycloheptan-1-ol.

Analog I werden als ölige Rohprodukte erhalten: *1-n*-Heptyl-, *1-n*-Octyl-, *1-n*-Nonyl-, *1-n*-Decyl- und *1-n*-Dodecylcycloheptan-1-ol.

1-n-Heptylcyclooctan-1-ol (II)

Die Verbindung wird analog I, jedoch mit Abdestillieren des Äthers nur bis 60° C Badtemp. im Vak. erhalten.

Analog II werden als ölige Rohprodukte erhalten: *1-n*-Nonyl-, *1-n*-Decyl- und *1-n*-Undecylcyclooctan-1-ol.

1-n-Hexylcycloheptan-(1) (III)

Rohes I (aus 25 g Cycloheptanon) in 120 ml Xylol versetzt man mit 136 mg Jod und kocht 2 Stdn. unter Rückfluß am Wasserabscheider. Es werden 2,55 ml Wasser gebildet. Nach fraktionierter Destillation erhält man 27 g; Sdp._{3-3,5} 83,5—86°; n_D^{20} 1,4677. Das Rohprodukt löst man in Petroläther (*PÄ*), wäscht mit 1,5proz. Na₂S₂O₃-Lösung und Wasser. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wird der *PÄ* abdestilliert. Man erhitzt den Rückstand mit Na 1 Stde. auf 85°. Danach läßt man abkühlen, nimmt in absol. *PÄ* auf, dekantiert

⁸ Ubbelohde-Viskosimeter und andere Viskosimeter, Jenaer Glaswerk Schott u. Gen., Mainz, Druckschrift Nr. 2190/1, S. 5—17.

vom Na ab und behandelt die Lösung mit Bleiherde. Nach Filtration und Abdestillation des $P\dot{A}$ folgt fraktionierte Destillation über eine Vigreux-Kolonne: Sdp.₂ 79—81,7°; n_D^{20} 1,4660; 21 g.

1-n-Heptylcyclohepten-(1)

Analog III liefert der tert. Alkohol aus 20 g Cycloheptanon 17 g Reinprodukt; Sdp._{2,5} 92—94°; n_D^{20} 1,4667 (Lit.⁹: n_D^{20} 1,4628).

1-n-Octylcyclohepten-(1)

Analog III gibt der tert. Alkohol aus 30 g Cycloheptanon 35 g Reinolefin; Sdp.₅ 109,5—112,5°; n_D^{20} 1,4674 (Lit.⁹: 1,4657).

1-n-Nonylcyclohepten-(1)

Analog III liefert der tert. Alkohol aus 10 g Cycloheptanon 6,5 g Reinolefin; Sdp.₄ 120,5—123,5°; n_D^{20} 1,4683.

1-n-Decylcyclohepten-(1)

Analog III gibt der tert. Alkohol aus 40 g Cycloheptanon 45 g Reinolefin; Sdp.₄ 133—136,5°; n_D^{20} 1,4696 (Lit.⁹: 1,4698).

1-n-Dodecylcyclohepten-(1)

Analog III fallen nach fraktionierter Destillation 56 g Rohprodukt an (bezogen auf 40 g Cycloheptanon); Sdp._{3,5} 156—161°. Als Vorprodukt der Destillation wird ein farbloser, kristallisierter Stoff, Schmp. 21°, Sdp.₄ 107 bis 111°, n_D^{25} 1,4441, d^{23} 0,833, isoliert. Er ist identisch mit *n*-Dodecylalkohol, Schmp. 24°, Sdp.₄ 117°, n_D^{25} 1,4424, d^{24} 0,831¹⁰. Der Rückstand kristallisiert in der Kälte. Nach mehrmaliger Umfällung aus Äther—Methanol erhält man 2 g farblose, schmierige Kristalle vom Schmp. 51—52° (*n*-Tetrakosan; Schmp. 51,1°¹⁰). Das Roholefin arbeitet man, wie bei III angegeben, auf und erhält nach Fraktionierung 47 g Reinolefin; Sdp._{2,5} 153,5—157,5°; n_D^{20} 1,4700.

1-n-Heptylcycloocten-(1)

Analog III liefert der tert. Alkohol aus 45,2 g Cyclooctanon 17 g Reinolefin; Sdp.₃ 108—111,5°; n_D^{20} 1,4739.

1-n-Nonylcycloocten-(1)

Analog III gibt der tert. Alkohol aus 68 g Cyclooctanon 46 g Reinolefin; Sdp.₃ 138—141°; n_D^{20} 1,4747.

1-n-Decylcycloocten-(1)

Analog III liefert der tert. Alkohol aus 29 g Cyclooctanon 18,5 g Reinolefin; Sdp.₃ 149—152°; n_D^{20} 1,4751.

1-n-Undecylcycloocten-(1)

Analog III fallen nach fraktionierter Vakuumdestillation 56,7 g Rohprodukt an (bezogen auf 68 g Cyclooctanon): Sdp._{3,5} 161,0—166,5°; n_D^{20}

⁹ M. Brini und A. Deluzarche, Bull. Soc. Chim. France 1959, 1188.

¹⁰ Beilstein, Hb. Org. Chemie, Berlin, Hauptwerk bis 3. Ergänzungswerk.

1,4754. Der Destillationsrückstand kristallisiert in der Kälte. Er wird aus Äther—Methanol mehrmals umgefällt. Sein Schmp., 43—44°, entspricht dem von *n*-Dokosan (Schmp. 44,4°)¹⁰. Das Roholefin arbeitet man, wie bei III angegeben, auf und destilliert fraktioniert; Sdp._{3,5} 164—169°; n_D^{20} 1,4754; 45,5 g.

n-Hexylcycloheptan (IV)

21 g 1-*n*-Hexylcyclohepten-(1) in 120 ml Eisessig versetzt man mit 580 mg PtO₂^{11, 12} und hydriert bei Raumtemp. In etwa 30 Min. erfolgt quantitative H₂-Aufnahme. Danach versetzt man mit *P* \ddot{A} , saugt vom Katalysator ab und verdünnt das Filtrat mit 250 ml Wasser. Nach Trennen der Schichten wäscht man die *P* \ddot{A} -Phase mit Wasser. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wird der *P* \ddot{A} abdestilliert. Der Rückstand wird auf 0° abgekühlt, mit 9 ml konz. H₂SO₄ versetzt und 1 Stde. bei 0° geschüttelt. Dann gießt man auf Eis, nimmt den Kohlenwassertoff in *P* \ddot{A} auf und trennt die Schichten. Die *P* \ddot{A} -Phase wäscht man mit H₂O. Nach Trocknen über Na₂SO₄ und Abdestillieren des *P* \ddot{A} wird der Rückstand 1 Stde. mit Na auf 85° erhitzt. Danach läßt man abkühlen, nimmt in absol. *P* \ddot{A} auf, dekantiert vom Na ab und entfärbt die gelbliche Lösung mit Bleicherde. Nach Filtration und Abdestillation des *P* \ddot{A} folgt fraktionierte Vakuumdestillation des Rückstandes: Sdp._{1,5} 77—79°; n_D^{20} 1,4556; 17 g. Nochmalige fraktionierte Destillation über eine Vigreux-Kolonne gibt 13 g *n*-Hexylcycloheptan: Sdp._{1,7} 78—80,5°; n_D^{20} 1,4558.

C₁₃H₂₆. Ber. C 85,6, H 14,4. Gef. C 85,6, H 14,4.

n-Heptylcycloheptan

Analog IV erhält man aus 34 g 1-*n*-Heptylcyclohepten-(1) 21 g; Sdp.₄ 105—105,6°; n_D^{20} 1,4568.

C₁₄H₂₈. Ber. C 85,6, H 14,4. Gef. C 85,6, H 14,4.

n-Octylcycloheptan

Analog IV ergeben 57 g 1-*n*-Octylcyclohepten-(1) 43 g; Sdp._{3,5} 111—112°; n_D^{20} 1,4580, C₁₅H₃₀ *.

n-Nonylcycloheptan

Analog IV liefern 40 g 1-*n*-Nonylcyclohepten-(1) 32 g; Sdp.₅ 130—132°; n_D^{20} 1,4577; n_D^{20} 1,4593, C₁₆H₃₂ *.

n-Decylcycloheptan

Analog IV erhält man aus 45 g 1-*n*-Decylcyclohepten-(1) 30 g; Sdp.₃ 137—138,8°; n_D^{20} 1,4605, C₁₇H₃₄ *.

n-Dodecylcycloheptan

Analog IV ergeben 46 g 1-*n*-Dodecylcyclohepten-(1) 34 g; Sdp._{3-3,5} 163,0—164,5°; n_D^{20} 1,4621, C₁₉H₃₈ *.

* Die Analyse (CH) lieferte Werte, welche mit der für die angegebene Formel ber. innerhalb enger Fehlergrenzen übereinstimmten.

¹¹ V. Voorhees und R. Adams, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 1397 (1922).

¹² R. Adams und R. L. Shriner, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 2171 (1923).

n-Heptylcyclooctan

Analog IV liefern 34 g 1-*n*-Heptylcycloocten-(1) 21 g; Sdp._{2,5} 114,5—117,5°
 n_D^{20} 1,4632, C₁₅H₃₀*.

n-Nonylcyclooctan

Analog IV erhält man aus 46 g 1-*n*-Nonylcycloocten-(1) 34 g; Sdp._{2,5-3}
 142,5—145,5°; n_D^{20} 1,4651, C₁₇H₃₄*.

n-Decylcyclooctan

Analog IV ergeben 18,5 g 1-*n*-Decylcycloocten-(1) 13 g; Sdp._{2,5} 153—156°;
 n_D^{20} 1,4661, C₁₈H₃₆*.

n-Undecylcyclooctan

Analog IV liefern 46 g 1-*n*-Undecylcycloocten-(1) 30,5 g; Sdp._{2,9} 167,0 bis
 169,7°; n_D^{20} 1,4671, C₁₉H₃₈*.

n-Decylcyclopropan (V)

Zu 8,5 g Zn—Cu-Paar⁷ in 85 ml absol. Äther fügt man 75 mg Jod, die sich nach kurzer Zeit entfärben, und dann 27 g Methylenjodid. Die erhaltene Mischung wird 1½ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann tropft man 20 g Dodecen-(1) in 20 ml absol. Äther langsam zur siedenden Mischung, kocht 30 Stdn. und läßt bei Raumtemp. 100 Stdn. stehen. Der Rückstand, der aus Zn, Cu und ZnJ₂ besteht, wird abfiltriert und mit Äther ausgewaschen. Das Filtrat wird mit 5proz. HCl, mit Wasser, mit 2proz. Na₂S₂O₃-Lösung, mit NaHCO₃-Lösung und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wird der Äther abgedampft und der Rückstand im Vak. fraktioniert über eine Vigreux-Kolonnen destilliert: 1. Fraktion, Sdp.₁₂ 93,5—96,0°, n_D^{20} 1,4312; 2. Fraktion, Sdp.₁₂ 96—107°, n_D^{20} 1,4331; 3. Fraktion, Sdp.₁₂ 107—110, n_D^{20} 1,4350. Die 1. Fraktion enthält nicht umgesetztes Dodecen-(1), das nach Verdünnen mit Äther, Waschen mit 2proz. Na₂S₂O₃-Lösung und Wasser, Trocknen über Na₂SO₄, Abdampfen des Äthers, Erhitzen mit Na auf 90° für 2 Stdn. und frakt. Kolonnendestillation im Vak. rein zurückerhalten wird. Die 3. Fraktion stellt 3 g rohes *n*-Decylcyclopropan dar. 9,5 g Rohprodukt werden in *PÄ* gelöst, mit 2proz. Na₂S₂O₃-Lösung und mit Wasser gewaschen. Dann schüttelt man die *PÄ*-Lösung 15 Min. mit 1proz. KMnO₄-Lösung. Nach Abtrennung der KMnO₄-Lösung wird nochmals mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ dampft man den *PÄ* ab und fraktioniert den Rückstand über eine Vigreux-Kolonnen; Sdp.₁₂ 107—110,0°; n_D^{20} 1,4354; 7 g, C₁₃H₂₆*.

n-Dodecylcyclopropan

a) Man erhält analog V aus 33 g Zn—Cu-Paar⁷, 108 g CH₂J₂ und 100 g Tetradecen-(1) in 400 ml absol. Äther nach frakt. Vakuumdestillation: 1. Fraktion, Sdp._{3,5} 98—102°, n_D^{20} 1,4371; 2. Fraktion, Sdp._{3,5} 102—108°, n_D^{20} 1,4383; 3. Fraktion, Sdp._{3,5} 108—114°, n_D^{20} 1,4404. Die 3. Fraktion, die das gesuchte *n*-Dodecylcyclopropan enthält, arbeitet man analog V auf und fraktioniert: Sdp.₃ 108,5—111,5°, n_D^{20} 1,4408, 16 g, C₁₅H₃₀*.

* Die Analyse (CH) lieferte Werte, welche mit der für die angegebene Formel ber. innerhalb enger Fehlergrenzen übereinstimmten.

Die 1. Fraktion, nicht umgesetztes Tetradecen-(1), reinigt man, wie oben angegeben, und erhält 56 g reines, farbloses *n*-Tetradecen-(1); Sdp._{3,5} 97—101°, n_D^{20} 1,4368 (Lit.¹³: n_D^{20} 1,4364).

b) 23 g 1,1-Dibrom-2-*n*-dodecylcyclopropan werden 60 ml Äther gelöst. 21 g Na fügt man in kleinen Stücken innerhalb 45 Min. hinzu. Zugleich werden 95 ml wäbr. Methanol (aus 90 ml Methanol und 5 ml Wasser) tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung wird während der Reaktionsdauer kräftig gerührt und außerdem mit Eis gekühlt. Danach gibt man nochmals 7 g Na und 65 ml wäbr. Methanol (aus 60 ml Methanol und 5 ml Wasser) hinzu. Nach beendeter Reaktion tropft man 100 ml Wasser langsam zu der Reaktionsmischung. Nach Verdünnen mit Äther werden die Schichten getrennt. Die Ätherphase wäscht man mit Wasser. Nach Trocknen über Na₂SO₄ dampft man den Äther ab und fraktioniert den Rückstand im Vak. über eine Vigreux-Kolonne. Man erhält 2 g farbloses *n*-Dodecylcyclopropan (Sdp.₃ 110—111°, n_D^{20} 1,4415) und 12,5 g nicht umgesetztes, gelbliches 1,1-Dibrom-2-*n*-dodecylcyclopropan (Sdp.₃ 164—166,5°, n_D^{20} 1,4877).

1,1-Dibrom-2-*n*-dodecylcyclopropan

Zu 28 g K-tert.-Butylat, das nach *Doering* und *Hoffmann*¹⁴ aus K und tert.-Butylalkohol als weißes Pulver erhalten wird, und 56 g Tetradecen-(1) in 100 ml absol. P \dot{A} tropft man bei —15° 51 g CHBr₃ unter kräftigem Rühren in etwa 1,5 Stdn. zu. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 Stde. in der Kälte und 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt. Man verdünnt mit P \dot{A} , gibt Wasser hinzu und trennt die Schichten. Die P \dot{A} -Phase wäscht man mit Wasser. Nach Trocknen über Na₂SO₄ dampft man den P \dot{A} ab und fraktioniert den Rückstand im Vak. Man erhält 23 g schwach gelbliches 1,1-Dibrom-2-*n*-dodecylcyclopropan, Sdp.₃ 163—166°, n_D^{20} 1,4876.

C₁₅H₂₈Br₂. Ber. C 48,9, H 7,7. Gef. C 50,1, H 7,8.

n-Tetradecylcyclopropan

Analog V erhält man aus 33 g Zn—Cu-Paar⁷, 108 g CH₂J₂ und 100 g Hexadecen-(1) in 400 ml absol. Äther nach fraktionierter Vakuumdestillation: 1. Fraktion, Sdp.₄ 124—129°, n_D^{20} 1,4417; 2. Fraktion, Sdp.₄ 129—131°, n_D^{20} 1,4427; 3. Fraktion, Sdp.₄ 131—138°, n_D^{20} 1,4443, 36 g. Aus der 1. Fraktion können durch Aufarbeitung, wie oben angegeben, 61 g farbloses Hexadecen-(1), Sdp.₃ 120—123,5°, n_D^{20} 1,4414 (Lit.¹³ n_D^{20} 1,4412) zurückerhalten werden. Die 3. Fraktion wird analog V weiterbehandelt. Man erhält 22 g; Sdp._{3,5} 133—136°, n_D^{20} 1,4446.

C₁₇H₃₄. Ber. C 85,6, H 14,4. Gef. C 85,5, H 14,5.

n-Hexadecylcyclopropan

Analog V erhält man aus 17 g Zn—Cu-Paar⁷, 54 g CH₂J₂, 50 g Octadecen-(1) in 200 ml absol. Äther nach frakt. Vakuumdestillation: 1. Fraktion, Sdp._{3,5} 142—151°, n_D^{20} 1,4454; 2. Fraktion, Sdp._{3,5} 151—154°, n_D^{20} 1,4461;

¹³ *F. D. Rossini*, Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and related Compounds, API Research Project 44, Carnegie Press 1953, Pittsburgh.

¹⁴ *W. E. von Doering* und *A. K. Hoffmann*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 6162 (1954).

3. Fraktion, Sdp._{3,5} 154—161°, n_D^{20} 1,4476, 17 g. Die 1. Fraktion besteht aus nicht umgesetztem Octadecen-(1), das, wie oben angegeben, gereinigt werden kann (n_D^{20} 1,4452. Lit.¹³: n_D^{20} 1,4450). Die 3. Fraktion arbeitet man analog V auf. Es werden 11,5 g, Sdp.₃ 154—157°, Schmp. 17,0—17,2°, n_D^{20} 1,4478, erhalten.

C₁₉H₃₈. Ber. C 85,6, H 14,4. Gef. C 85,4, H 14,4.

Verbindung	20°	40°	60°	80°
Decylcyclopropan	0,7826	0,7676	0,7526	0,7376
Dodecylcyclopropan	0,7914	0,7769	0,7622	0,7477
Tetradecylcyclopropan	0,7979	0,7837	0,7695	0,7553
Hexadecylcyclopropan	0,8031	0,7892	0,7753	0,7614
Hexylcycloheptan	0,8254	0,8110	0,7966	0,7822
Heptylcycloheptan	0,8268	0,8125	0,7983	0,7841
Octylcycloheptan	0,8286	0,8146	0,8006	0,7865
Nonylcycloheptan	0,8304	0,8166	0,8028	0,7889
Decylcycloheptan	0,8320	0,8183	0,8047	0,7910
Dodecylcycloheptan	0,8342	0,8207	0,8072	0,7938
Heptylcyclooctan	0,8385	0,8248	0,8110	0,7973
Nonylcyclooctan	0,8429	0,8295	0,8160	0,8025
Decylcyclooctan	0,8445	0,8312	0,8178	0,8044
Undecylcyclooctan	0,8460	0,8328	0,8195	0,8063

Bestimmung der Dichten

Man mißt die Dichten der dargestellten Verbindungen mit 5 ml-Pyknometern, die zur genauen Temperatureinstellung in einen Ultrathermostaten eingebracht werden, im Temperaturbereich von 20—80°. Aus jeweils 3 Messungen wird der Mittelwert gebildet. Die Dimension der Dichten ist g · ml⁻¹.

Verbindung	20°	40°	60°	80°
Dodecylcyclopropan	3,920	2,606	1,875	1,431
Tetradecylcyclopropan	5,649	3,579	2,490	1,842
Hexadecylcyclopropan	7,853	4,763	3,221	2,324
Hexylcycloheptan	3,568	2,410	1,752	1,348
Heptylcycloheptan	4,399	2,880	2,046	1,542
Octylcycloheptan	5,440	3,465	2,417	1,788
Nonylcycloheptan	6,644	4,117	2,804	2,048
Decylcycloheptan	8,048	4,857	3,243	2,334
Dodecylcycloheptan	11,428	6,569	4,231	2,965
Heptylcyclooctan	6,911	4,137	2,758	1,985
Nonylcyclooctan	10,326	5,849	3,742	2,612
Decylcyclooctan	12,440	6,858	4,317	2,969
Undecylcyclooctan	14,966	8,032	4,938	3,349

Bestimmung der kinematischen Viskositäten

Die Werte für die hergestellten Verbindungen werden durch Messung mit einem *Ubbelohde*-Viskosimeter mit hängendem Kugelniveau, Bestell-Nr. 5451 sv⁸, im Temperaturintervall von 20—80° erhalten. Es werden jeweils die Mittelwerte aus 5 Meßwerten unter Berücksichtigung der *Hagenbach—Couette*-schen Korrektur der Bewegungsenergie⁸ verwendet. Eine Eichung des Gerätes mit reinstem, tridestilliertem Wasser ergibt nur eine Abweichung von 0,2% von der angegebenen Gerätekonzstanten, die also für die Bestimmung benutzt werden kann. Die Viskositätswerte sind in Centistokes angegeben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Förderung dieser in den Jahren 1961—1963 durchgeführten Arbeit bestens gedankt.