

### 119. G. Becker und W. A. Roth: Verbrennungswärmen einiger cyclischer Kohlenwasserstoffe.

[Aus d. Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie d. Techn. Hochschule, Braunschweig.]

(Eingegangen am 22. Februar 1934.)

Die Literatur über die Verbrennungswärmen organischer Körper weist an vielen Stellen noch große Lücken auf, einerseits sind viele ältere Daten als unsicher anzusprechen, andererseits manche Reihen von Verbindungen noch kaum untersucht.

Auf Anregung von Hrn. Dr. Kurt Alder, Kiel, haben wir im folgenden eine Reihe von Substanzen verbrannt, deren Verbrennungswärmen K. Alder und G. Stein für die von ihnen bearbeiteten stereochemischen Probleme zu kennen wünschten. Die Präparate wurden uns in sehr reiner Form zur Verfügung gestellt. Einige lagen in 2 Fraktionen vor, die beide zur Verbrennung gebracht wurden. Teilweise wurden die Präparate nach Bestimmung der Verbrennungswärme in Kiel noch einmal einer neuen Behandlung unterzogen. In allen Fällen erhielten wir die ursprünglichen Werte innerhalb der Versuchsfehler, so daß auch die uns nur in einer Probe zur Verfügung stehenden Präparate als sehr rein anzunehmen sind. Sämtliche Zahlen beziehen sich also auf ganz scharf definierte Verbindungen, die noch niemals verbrannt worden sind.

Zur Ausführung der Verbrennungen benutzten wir eine Bombe aus Kruppschen V<sub>2</sub>A-Stahl von 332 ccm Inhalt mit Silber-Silberbromid-Armaturen; der Wasserdampfwert betrug 2807.0 ± 0.6 und war mit Benzoesäure vom Bureau of Standards bestimmt. Als Sintina wurde stets 1 ccm Wasser eingesetzt, der O<sub>2</sub>-Druck betrug stets 38 Atm. Gewichtssatz und Beckmann-Thermometer waren geeicht. Die Versuchs-Temperatur war etwa 19°. Gezündet wurde elektrisch mit einem Baumwollfaden als Initialzünder. Verbrennungen mit Rußbildung wurden stets verworfen. Als Hilfssubstanzen dienten Paraffinöl 10938 ± 3 cal/g, Vaseline 11003 ± 4 cal/g und Cellon 4908 ± 4 cal/g. Weitere Einzel-ausführungen findet man an entsprechender Stelle. Bezuglich der Konstitution der zu den Verbrennungen verwendeten Stoffe vergl. die voranstehende Abhandlung.

1)  $\alpha$ -Di-cyclopentadien, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub> (Schmp. 32°, Sdp.<sub>14</sub> 61°; Mol.-Gew. 132.09%). Der Kohlenwasserstoff ist bis zu einem gewissen Grade autoxydabel. Um eine Oxydation möglichst zu vermeiden, wurde die Substanz mit 3 Tropfen Paraffinöl bedeckt. Die Verbrennung verlief stets vollständig ohne jegliche Rußabscheidung. Etwa 15–20% der gesamten Wärme-Tönung sind Korrektur-Wärmen für Paraffinöl, Baumwollfaden, Zündung und gebildete HNO<sub>3</sub>.

| Nr.                     | g        | g          | Δ t     | Gesamt- | cal       | cal für  | cal/g |
|-------------------------|----------|------------|---------|---------|-----------|----------|-------|
|                         | Einwaage | Paraffinöl | korrig. | cal     | Korrektur | Substanz |       |
| 1                       | 0.41675  | 0.06740    | 1.8210  | 5111.5  | 768.5     | 4342.0   | 10421 |
| 2                       | 0.37140  | 0.07220    | 1.6720  | 4693.3  | 820.5     | 3872.8   | 10428 |
| 3                       | 0.44710  | 0.06520    | 1.9245  | 5402.1  | 743.1     | 4659.0   | 10420 |
| 4                       | 0.41285  | 0.06810    | 1.8075  | 5073.7  | 773.5     | 4300.2   | 10416 |
| nach erneuter Reinigung |          |            |         |         |           |          |       |
| 5                       | 0.37685  | 0.06850    | 1.6790  | 4712.0  | 783.5     | 3929.4   | 10427 |
| 6                       | 0.36825  | 0.06825    | 1.6445  | 4616.1  | 781.2     | 3834.9   | 10414 |

Mittel 10421 ± 2.3 cal

Mittlere Abweichung vom Mittel 4.3  
kcal konst. Vol. 1376.6  
kcal konst. Druck 1378.4

2) Dihydro- $\alpha$ -di-cyclopentadien,  $C_{10}H_{14}$  (Schmp. 52–53°, Sdp.<sub>15</sub> 66°, Mol.-Gew. 134.11<sub>2</sub>). Die Verbrennung konnte ohne Hilfssubstanz ausgeführt werden. Die Substanz wurde im Verbrennungs-Schälchen geschmolzen und erstarrten gelassen. Gewichtsabnahme während der Einwaage war nicht festzustellen, ebenso trat beim Schmelzen keine Zersetzung ein.

| Nr.  | g<br>Einwaage | Δ t<br>korrig. | Gesamt-<br>cal | cal<br>Korrektur | cal für<br>Substanz | cal/g                    |
|--|---------------|----------------|----------------|------------------|---------------------|--------------------------|
| 1  | 0.43970       | 1.6575         | 4652.6         | 30.1             | 4622.5              | 10513                    |
| 2  | 0.42720       | 1.6105         | 4520.9         | 29.8             | 4491.1              | 10513                    |
| 3  | 0.48395       | 1.8265         | 5127.0         | 30.3             | 5096.7              | 10531                    |
| 4  | 0.43585       | 1.6457         | 4619.7         | 31.8             | 4587.9              | 10526                    |
| 5  | 0.44245       | 1.6805         | 4717.1         | 60.8*)           | 4656.3              | 10524                    |
|  |               |                |                |                  |                     | Mittel 10521 ± 3.6 cal   |
|  |               |                |                |                  |                     | m. A. v. M. 6.8          |
| *) 3-mal Zündungswärme<br>keine Kontrollsubstanz |               |                |                |                  |                     | kcal konst. Vol. 1411.0  |
|  |               |                |                |                  |                     | kcal konst. Druck 1413.1 |

3) Tetrahydro- $\alpha$ -di-cyclopentadien,  $C_{10}H_{16}$  (Schmp. 77–78°, Sdp. 74°/187°, Mol.-Gew. 136.12<sub>8</sub>). Die Substanz ist unzersetzt destillierbar. Ausführung der Verbrennung wie beim Dihydro- $\alpha$ -di-cyclopentadien.

4)  $\alpha$ -Tri-cyclopentadien,  $C_{15}H_{18}$  (Schmp.  $68^\circ$ , Sdp.<sub>16</sub>  $142^\circ$ , Mol.-Gew. 198.144). Diese Substanz schmilzt ohne Zersetzung. Zusatz einer Hilfs-  
substanz war ebenso wenig erforderlich wie bei den folgenden vier Verbin-  
dungen. Auch Rußbildung trat nie auf.

5) Dihydro- $\alpha$ -tri-cyclopentadien,  $C_{15}H_{20}$  (Schmp. 35–36°, Sdp.<sub>15</sub> 148°, Mol.-Gew. 200.16°).

6) Tetrahydro- $\alpha$ -tri-cyclopentadien,  $C_{15}H_{22}$  (Schmp.  $53^{\circ}$ , Sdp.<sub>15</sub>  $151^{\circ}$ , Mol.-Gew. 202.17<sub>6</sub>).

7)  $\beta$ -Dihydro-tri-cyclopentadien,  $C_{15}H_{20}$  (Schmp. 88–89°, Mol.-Gew. 200.16).

8)  $\beta$ -Tetrahydro-tri-cyclopentadien,  $C_{15}H_{22}$  (Schmp. 100—101°, Mol.-Gew. 202.176).

9) Tetra-cyclopentadien,  $C_{20}H_{24}$  (Schmp. 206–207°, Mol.-Gew. 264.192). Die Substanz ist sehr leicht und verstäubt stark. Beim Schmelzen im Verbrennungs-Schälchen bildet sich schon teilweise Ruß, so daß die Substanz, ohne vorher geschmolzen zu sein, verbrannt werden muß. Ein Tränken der stark voluminösen Substanz mit Paraffinöl als Hilfssubstanz ist ebenfalls nicht möglich, da die Benetzung schlecht eintritt, und daher beim Einlassen von Sauerstoff in die Bombe ein Teil der Substanz aus dem Schälchen herausgerissen und so der Verbrennung entgehen würde. Die Substanz mußte daher in Form einer Pastille zur Verbrennung gebracht werden. Aber auch hier ergaben sich wieder Schwierigkeiten, denn bei der direkten Verbrennung ohne Hilfssubstanz, ferner mit Cellon und Vaseline trat immer eine sehr starke Rußbildung ein, desgleichen mit wenig Paraffinöl. Eine vollständige Verbrennung wurde erst erzielt mit etwa nur 0.25 g Substanz und 0.2 g Paraffinöl als Hilfssubstanz, und zwar so, daß die Substanz bei der Einwaage mitten in das Schälchen gebracht werden und vollständig vom Paraffinöl umgeben sein muß. Es zeigt sich also, daß organische Verbindungen nicht immer nach einem bestimmten Schema verbrannt werden können. Bei dieser Substanz sind fast 50 % der Wärme-Tönung als Korrektur in Kauf zu nehmen, wodurch selbstverständlich die Unsicherheit der erhaltenen Resultate ein wenig größer wird.

| Nr.                    | g<br>Einwaage | g<br>Paraffinöl | Δ t<br>korrig. | Gesamt-<br>cal     | cal<br>Korrektur | cal für<br>Substanz | cal/g |
|------------------------|---------------|-----------------|----------------|--------------------|------------------|---------------------|-------|
| 1                      | 0.21915       | 0.23575         | 1.7378         | 4878.0             | 2616.3           | 2261.7              | 10320 |
| 2                      | 0.29890       | 0.20795         | 1.9237         | 5399.9             | 2311.9           | 3088.0              | 10331 |
| 3                      | 0.26910       | 0.16805         | 1.6576         | 4652.9             | 1874.8           | 2778.1              | 10324 |
| 4                      | 0.27490       | 0.18720         | 1.7524         | 4918.9             | 2078.9           | 2840.0              | 10326 |
| 5                      | 0.25540       | 0.17345         | 1.6257         | 4563.3             | 1929.7           | 2633.6              | 10312 |
| Mittel 10323 ± 3.2 cal |               |                 |                |                    |                  |                     |       |
| m. A. v. M. 5.2        |               |                 |                |                    |                  |                     |       |
| keine Kontrollsubstanz |               |                 |                | kecal konst. Vol.  | 2727.3           |                     |       |
|                        |               |                 |                | kecal konst. Druck | 2730.8           |                     |       |

10) Dihydro-tetra-cyclopentadien,  $C_{20}H_{26}$  (Schmp.  $205^0$ , Mol.-Gew.  $266.20_8$ ). Diese Substanz wurde in gleicher Weise wie die vorhergehende verbrannt.

| Nr.                        | g<br>Einwaage | g<br>Paraffinöl | $\Delta t$<br>korr. | Gesamt-<br>cal | cal<br>Korrektur | cal für<br>Substanz | cal/g |
|----------------------------|---------------|-----------------|---------------------|----------------|------------------|---------------------|-------|
| I. Fraktion                |               |                 |                     |                |                  |                     |       |
| 1                          | 0.22195       | 0.23345         | 1.7409              | 4886.8         | 2584.2           | 2302.6              | 10374 |
| 2                          | 0.29530       | 0.20035         | 1.8860              | 5294.0         | 2227.0           | 3067.0              | 10386 |
| 3                          | 0.33490       | 0.17815         | 1.9448              | 5459.1         | 1982.1           | 3477.0              | 10382 |
| 4                          | 0.24555       | 0.18505         | 1.6422              | 4609.8         | 2065.5           | 2544.1              | 10361 |
| II. Fraktion               |               |                 |                     |                |                  |                     |       |
| 5                          | 0.26395       | 0.21380         | 1.8190              | 5105.0         | 2370.0           | 2735.9              | 10365 |
| 6                          | 0.27905       | 0.18870         | 1.7794              | 4994.8         | 2096.3           | 2898.5              | 10385 |
| Mittel $10376 \pm 4.4$ cal |               |                 |                     |                |                  |                     |       |
| m. A. v. M. 8.8            |               |                 |                     |                |                  |                     |       |
| kcal konst. Vol. 2762.2    |               |                 |                     |                |                  |                     |       |
| kcal konst. Druck 2766.0   |               |                 |                     |                |                  |                     |       |

11) Nor-campher,  $C_7H_{10}O$  (Schmp.  $95.5^0$ , Mol.-Gew.  $110.08_0$ ). Die Substanz ist sehr zähe und sehr flüchtig. Eine direkte Verbrennung ohne Hilfssubstanz ist nicht möglich. Beim Verbrennen mit wenig Paraffinöl war die Zündung so explosions-artig, daß die ganze Bombenwand voll Ruß war, sogar der Silber-Silberbromid-Belag der Armatur z. T. abgerissen wurde. Die Verbrennung gelang mit höchstens 0.25 g Substanz + mindestens 0.25 g Paraffinöl, trotzdem trat mitunter noch Rußbildung auf. Vollkommen sicher gelangt man zu einer vollständigen Verbrennung mit etwa 0.2 g Substanz + etwa 0.28 g Paraffinöl, wobei die Substanz möglichst zu einer Masse zusammengedrückt und ganz von Paraffinöl umgeben sein muß. Von der Gesamt-wärmetönung kommen nur 35—45 % auf die Substanz, etwa  $0.75^0$  Temperatur-Erhöhung. In gleicher Weise wurde das folgende Präparat Endo-äthylen-cyclohexanon verbrannt.

| Nr.                       | g<br>Einwaage | g<br>Paraffinöl | $\Delta t$<br>korr. | Gesamt-<br>cal | cal<br>Korrektur | cal für<br>Substanz | cal/g |
|---------------------------|---------------|-----------------|---------------------|----------------|------------------|---------------------|-------|
| 1                         | 0.23350       | 0.28615         | 1.8390              | 5164.8         | 3162.8           | 2001.8              | 8573  |
| 2                         | 0.23320       | 0.25735         | 1.7280              | 4850.4         | 2849.2           | 2001.2              | 8581  |
| 3                         | 0.22980       | 0.27100         | 1.7720              | 4973.0         | 2999.7           | 1974.2              | 8591  |
| 4                         | 0.25835       | 0.25085         | 1.7781              | 4991.1         | 2776.6           | 2214.5              | 8572  |
| 5                         | 0.23560       | 0.25760         | 1.7400              | 4886.7         | 2860.7           | 2026.0              | 8599  |
| 6                         | 0.28280       | 0.25405         | 1.8724              | 5255.8         | 2828.2           | 2427.6              | 8584  |
| Mittel $8583 \pm 4.3$ cal |               |                 |                     |                |                  |                     |       |
| m. A. v. M. 8.0           |               |                 |                     |                |                  |                     |       |
| kcal konst. Vol. 944.9    |               |                 |                     |                |                  |                     |       |
| kcal konst. Druck 946.1   |               |                 |                     |                |                  |                     |       |

12) Endo-äthylen-cyclohexanon,  $C_8H_{12}O$  (Schmp.  $179^0$ , Mol.-Gew.  $124.096$ ).

| Nr.                       | g<br>Einwaage | g<br>Paraffinöl | Δ t<br>korr. | Gesamt-<br>cal | cal<br>Korrektur | cal für<br>Substanz | cal/g |
|---------------------------|---------------|-----------------|--------------|----------------|------------------|---------------------|-------|
| I. Fraktion               |               |                 |              |                |                  |                     |       |
| 1                         | 0.20800       | 0.27160         | 1.7225       | 4835.0         | 3001.8           | 1833.4              | 8815  |
| 2                         | 0.23380       | 0.26290         | 1.7713       | 4972.0         | 2906.4           | 2065.6              | 8835  |
| 3                         | 0.26900       | 0.23555         | 1.7761       | 4985.5         | 2606.8           | 2378.7              | 8843  |
| 4                         | 0.29450       | 0.23075         | 1.8366       | 5155.2         | 2554.0           | 2601.2              | 8832  |
| 5                         | 0.28840       | 0.23075         | 1.7944       | 5036.9         | 2494.2           | 2542.7              | 8817  |
| 6                         | 0.31085       | 0.22480         | 1.8765       | 5267.3         | 2524.7           | 2742.6              | 8823  |
| II. Fraktion              |               |                 |              |                |                  |                     |       |
| 7                         | 0.20060       | 0.32280         | 1.9002       | 5333.9         | 3565.3           | 1768.8              | 8817  |
| Mittel 8828 $\pm$ 4.5 cal |               |                 |              |                |                  |                     |       |
| m. A. v. M. 9.2           |               |                 |              |                |                  |                     |       |
| kcal konst. Vol. 1095.3   |               |                 |              |                |                  |                     |       |
| kcal konst. Druck 1096.8  |               |                 |              |                |                  |                     |       |

13) Di-cyclohexadien,  $C_{12}H_{16}$  (Sdp.<sub>16</sub> 104<sup>0</sup>, Mol.-Gew. 160.12<sub>8</sub>). Die Substanz ist eine Flüssigkeit mit merkbarem Dampfdruck, so daß „geschützt“ verbrannt werden mußte: Auf den geglätteten Rand des Platin-Schälchens wurde mit wenig Vaseline ein Cellon-Blatt geklebt, auf diesem wurde mit einem Klümpchen Vaseline der Zündfaden befestigt. Ebenso wurde bei der folgenden Substanz vorgegangen.

| Nr.                        | g<br>Einwaage | g<br>Cellon | g<br>Vaseline | Δ t<br>korr. | Gesamt-<br>cal | cal<br>Korrektur | cal für<br>Substanz | cal/g |
|----------------------------|---------------|-------------|---------------|--------------|----------------|------------------|---------------------|-------|
| I. Fraktion                |               |             |               |              |                |                  |                     |       |
| 1                          | 0.33395       | 0.07655     | 0.07265       | 1.6780       | 4710.1         | 1209.8           | 3500.2              | 10481 |
| 2                          | 0.32875       | 0.08360     | 0.05000       | 1.5810       | 4437.8         | 993.3            | 3444.5              | 10478 |
| 3                          | 0.36705       | 0.07665     | 0.04675       | 1.7005       | 4773.3         | 924.1            | 3849.2              | 10487 |
| 4                          | 0.44040       | 0.08150     | 0.04015       | 1.9575       | 5494.6         | 875.8            | 4618.8              | 10488 |
| II. Fraktion               |               |             |               |              |                |                  |                     |       |
| 5                          | 0.35180       | 0.07265     | 0.03100       | 1.57476      | 4420.3         | 731.8            | 3688.5              | 10485 |
| 6                          | 0.38935       | 0.07630     | 0.02745       | 1.7080       | 4794.3         | 707.5            | 4086.8              | 10496 |
| Mittel 10486 $\pm$ 2.6 cal |               |             |               |              |                |                  |                     |       |
| m. A. v. M. 4.5            |               |             |               |              |                |                  |                     |       |
| kcal konst. Vol. 1679.1    |               |             |               |              |                |                  |                     |       |
| kcal konst. Druck 1681.5   |               |             |               |              |                |                  |                     |       |

14) Tetrahydro-di-cyclohexadien,  $C_{12}H_{20}$  (Sdp.<sub>755</sub> I: 238.5<sup>0</sup>, II: 239<sup>0</sup>; Mol.-Gew. 164.16).

| Nr.                        | g<br>Einwaage | g<br>Cellon | g<br>Vaseline | Δ t<br>korr. | Gesamt-<br>cal | cal<br>Korrektur | cal für<br>Substanz | cal/g |
|----------------------------|---------------|-------------|---------------|--------------|----------------|------------------|---------------------|-------|
| I. Fraktion                |               |             |               |              |                |                  |                     |       |
| 1                          | 0.35675       | 0.07685     | 0.04585       | 1.6855       | 4731.2         | 914.8            | 3816.3              | 10698 |
| 2                          | 0.38955       | 0.07370     | 0.03910       | 1.7810       | 4999.2         | 827.2            | 4172.0              | 10712 |
| 3                          | 0.43360       | 0.07085     | 0.03830       | 1.9405       | 5447.0         | 803.8            | 4643.2              | 10709 |
| II. Fraktion               |               |             |               |              |                |                  |                     |       |
| 4                          | 0.34725       | 0.08075     | 0.03260       | 1.6050       | 4505.3         | 786.3            | 3719.0              | 10710 |
| 5                          | 0.35985       | 0.08265     | 0.04735       | 1.7160       | 4816.8         | 961.7            | 3855.1              | 10713 |
| Mittel 10708 $\pm$ 2.7 cal |               |             |               |              |                |                  |                     |       |
| m. A. v. M. 4.4            |               |             |               |              |                |                  |                     |       |
| kcal konst. Vol. 1757.9    |               |             |               |              |                |                  |                     |       |
| kcal konst. Druck 1760.9   |               |             |               |              |                |                  |                     |       |

Braunschweig, den 15. Dezember 1933.