

37. Albert Wolfgang Schmidt und Viktor Schoeller: Über physikalische Daten von *p*-Alkyltoluolen.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule, München.]
(Eingegangen am 22. Oktober 1940.)

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über die Beziehungen zwischen chemischem Aufbau und dem Temperatur-Viscositäts-Verhalten reinster Verbindungen, die für den Aufbau von Schnierölen von Bedeutung sein können, haben wir bereits über die physikalischen Daten der homologen Reihen von 1. Monoalkylbenzolen¹⁾, 2. Monoalkylcyclohexanen²⁾, 3. Monoalkylpentanen³⁾ und 4. Monoalkylpentenen⁴⁾ berichtet.

Es schien interessant, eine weitere Reihe homologer Ringsysteme in unsere Betrachtungen einzubeziehen, bei welchen die Ringe an beiden Seiten aliphatische Ketten tragen. Als erste wurden die Alkyltoluole hergestellt. Wenn auch die Wirkung der CH_3 -Gruppe des Toluols gegenüber den aliphatischen Ketten sich nur in den niederen Gliedern zeigte, so wurden doch die weiteren Verbindungen mit bis zu 14 C zum Vergleich bei späteren Arbeiten hergestellt. Weitere Darstellungen von homologen Reihen mit Äthylbenzol, Propylbenzol usw. sind geplant.

Die Alkyltoluole wurden nach einem der Synthese von Monoalkylbenzolen entsprechenden Verfahren dargestellt. Nach Friedel-Crafts erhielten wir aus den Säurechloriden mit Toluol und Aluminiumchlorid in Toluollösung die *para*-Ketone. Diese reduzierten wir nach Kishner und Wolff mit Hydrazinhydrat und Natriumäthylat. Hartnäckig anhaftende Verunreinigungen der entstandenen Kohlenwasserstoffe wurden durch mehrmaliges Behandeln mit Natriumdraht in der Wärme und fraktionierte Vakuum-Destillation entfernt.

Nach Literaturangaben⁴⁻⁸⁾ sollen nach dieser Darstellungsweise die *para*-Verbindungen entstehen, wenigstens wurden die *para*-Körper identifiziert und beschrieben. Wir sind aber nicht ganz sicher, ob es uns immer restlos geglückt ist, die *para*-Verbindungen in reinster Form zu isolieren. Es besteht die Möglichkeit, daß kleinere Beimengungen von Isomeren entstanden, die durch fraktionierte Destillation nicht zu entfernen waren. Bei der Zusammenfassung der gemessenen physikalischen Daten für Brechungsindex, Dichte und Schmelzpunkt und an den daraus sich ergebenden Kurven könnten wir Abweichungen feststellen, die auf geringe Beimengung zurückzuführen sein müssen. Ein weiterer Grund für diese Abweichungen kann allerdings auch darin gesehen werden, daß wir bei der Darstellung, besonders der höheren Glieder, als Ausgangsstoffe die käuflichen Fettsäuren benutzen mußten, die mit Isomeren verunreinigt sein können und deren Reinigung nach dem üblichen Verfahren ebenfalls sehr schwierig ist.

Wie früher haben wir neben den C- und H-Bestimmungen, deren Werte sämtlich innerhalb der Fehlergrenzen lagen, die Werte für die Mol.-Gewichte,

- ¹⁾ A. W. Schmidt, G. Hopp u. V. Schoeller, B. **72**, 1893 [1939].
- ²⁾ A. W. Schmidt u. A. Grosser, B. **73**, 930 [1940].
- ³⁾ A. W. Schmidt u. A. Gemassmer, B. **73**, 359 [1940].
- ⁴⁾ Willgerodt u. Hambrecht, Journ. prakt. Chem. [2] **81**, 76, 78, 84 [1910].
- ⁵⁾ Krafft, B. **21**, 2266, 2268 [1888].
- ⁶⁾ Layraud, Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 227 [1906].
- ⁷⁾ Kipping u. Russell, Journ. chem. Soc. London **1895**, 67, 504.
- ⁸⁾ K. Habib Hasan u. Edgar Stedman, Journ. chem. Soc. London **1931**, 2117.

die Brechungszahlen, Dichten, Mol.-Refraktionen und Schmelzpunkte angegeben. Weiterhin haben wir eine Zusammenstellung der Werte für die Viscositäts-Temperatur-Abhängigkeit angeführt. Die mitgeteilten Kurven sind den Walther-Ubbelohde Viscositätsblättern entnommen und aus Gründen der leichteren Wiedergabe als Geraden nach Ubbelohde-Walther dargestellt. Einzelne dieser Ergebnisse wurden mit den Messungen für die entsprechenden *n*-Alkylbenzole verglichen.

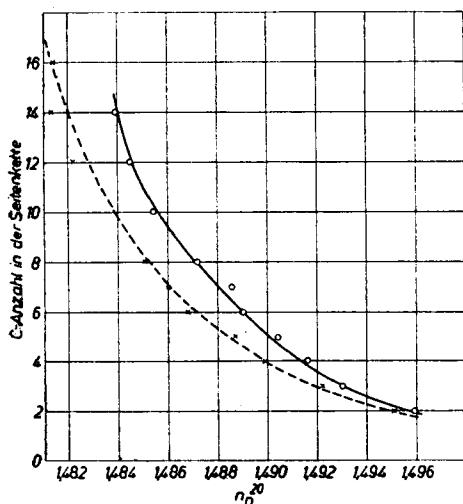
Tafel 1.

Physikalische Daten der *p*-*n*-Alkyltoluole.

<i>p</i> -Xylol, C_8H_{10} :	Mol.-Gew. 106.08.	Sdp_{760} 138.5°.	Schmp. +13.10°.	d_4^{20} 0.8611,
$n_D^{20,4}$	1.4942.			
<i>p</i> -Äthyltoluol, C_9H_{12} :	Mol.-Gew. 120.10.	Sdp_{11} 49.5—50°.	Schmp. —56°.	
d_4^{20}	0.8606.	n_D^{20} 1.4959.		
22.35 mg Sbst.:	73.62 mg CO_2 .	19.99 mg H_2O .		
C_9H_{12} .	Ber. C 89.92, H 10.08.	Gef. C 89.63, H 10.01.		
<i>p</i> -Propyltoluol, $C_{10}H_{14}$:	Mol.-Gew. 134.11.	Sdp_{11} 66°.	Schmp. —62°.	d_4^{20}
$d_4^{20,1}$	0.8591.	n_D^{20} 1.4930.		
22.66 mg Sbst.:	74.37 mg CO_2 .	21.45 mg H_2O .		
$C_{10}H_{14}$.	Ber. C 89.55, H 10.45.	Gef. C 89.51, H 10.59.		
<i>p</i> -Butyltoluol, $C_{11}H_{16}$:	Mol.-Gew. 148.13.	Sdp_{13} 82.7—83.3°.	Schmp. —85°.	
d_4^{20}	0.8586.	n_D^{20} 1.4916.		
24.82 mg Sbst.:	80.96 mg CO_2 .	23.67 mg H_2O .		
$C_{11}H_{16}$.	Ber. C 89.19, H 10.81.	Gef. C 88.96, H 10.67.		
<i>p</i> -Amylitoluol, $C_{12}H_{18}$:	Mol.-Gew. 162.14.	Sdp_{12} 98.9—99.5°.	Schmp. —28°.	
d_4^{20}	0.8582.	n_D^{20} 1.4904.		
22.67 mg Sbst.:	73.75 mg CO_2 .	22.63 mg H_2O .		
$C_{12}H_{18}$.	Ber. C 88.83, H 11.17.	Gef. C 88.72, H 11.17.		
<i>p</i> -Hexyltoluol, $C_{13}H_{20}$:	Mol.-Gew. 176.16.	Sdp_{12} 115—115.5°.	Schmp. —30.5°.	
d_4^{20}	0.8569.	n_D^{20} 1.4890.		
22.38 mg Sbst.:	72.62 mg CO_2 .	22.64 mg H_2O .		
$C_{13}H_{20}$.	Ber. C 88.54, H 11.56.	Gef. C 88.50, H 11.32.		
<i>p</i> -Heptyltoluol, $C_{14}H_{22}$:	Mol.-Gew. 190.18.	Sdp_{10} 127—127.5°.	Schmp. —28.5°.	
d_4^{20}	0.8586.	n_D^{20} 1.4886.		
25.05 mg Sbst.:	81.01 mg CO_2 .	25.67 mg H_2O .		
$C_{14}H_{22}$.	Ber. C 88.33, H 11.67.	Gef. C 88.20, H 11.47.		
<i>p</i> -Octyltoluol, $C_{15}H_{24}$:	Mol.-Gew. 204.19.	Sdp_{11} 141—141.5°.	Schmp. —26.5°.	
d_4^{20}	0.8574.	n_D^{20} 1.4872.		
24.71 mg Sbst.:	79.96 mg CO_2 .	25.76 mg H_2O .		
$C_{15}H_{24}$.	Ber. C 88.15, H 11.85.	Gef. C 88.25, H 11.67.		
<i>p</i> -Decyltoluol, $C_{17}H_{28}$:	Mol.-Gew. 232.22.	Sdp_{11} 169—169.5°.	Schmp. —11.5°.	
d_4^{20}	0.8549.	n_D^{20} 1.4854.		
24.47 mg Sbst.:	79.11 mg CO_2 .	26.68 mg H_2O .		
$C_{17}H_{28}$.	Ber. C 88.09, H 11.91.	Gef. C 88.17, H 12.20.		
<i>p</i> -Dodecyltoluol, $C_{19}H_{32}$:	Mol.-Gew. 260.26.	$Sdp_{1,5}$ 155.5°.	Schmp. +5°.	d_4^{20}
d_4^{20}	0.8560.	n_D^{20} 1.4845.		
24.40 mg Sbst.:	78.24 mg CO_2 .	26.45 mg H_2O .		
$C_{19}H_{32}$.	Ber. C 87.61, H 12.39.	Gef. C 87.45, H 12.13.		
<i>p</i> -Tetradecyltoluol, $C_{21}H_{36}$:	Mol.-Gew. 288.29.	$Sdp_{0,8}$ 170°.	Schmp. +16.8°.	
d_4^{20}	0.8560.	n_D^{20} 1.4839.		
25.70 mg Sbst.:	82.45 mg CO_2 .	29.12 mg H_2O .		
$C_{21}H_{36}$.	Ber. C 87.41, H 12.59.	Gef. C 87.49, H 12.68.		

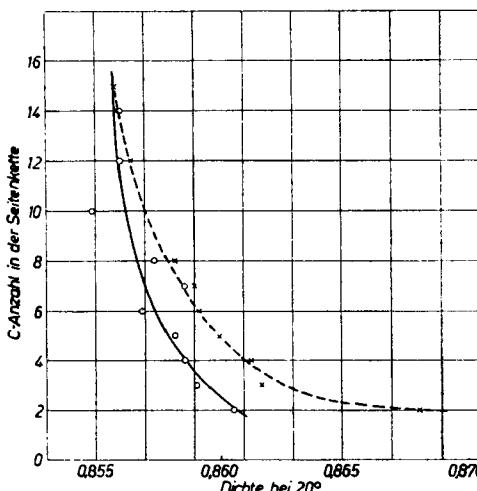
Brechungsexponenten.

Trägt man die gefundenen Werte für die Brechungsexponenten in ein Koordinatensystem ein, dessen Abszisse durch die Brechungswerte und dessen Ordinate durch die Zahl der C-Atome in der Seitenkette dargestellt wird, so bekommt man (Abbild. 1) eine Kurve, deren Verlauf durch die Mehrzahl der gefundenen Werte eindeutig bestimmt wird. Lediglich die Verbindung mit 7 C-Atomen in der Seitenkette zeigt eine kleine Abweichung. Der gemessene Wert ist 1.4886, der Kurve nach müßte der Wert lauten 1.4880. Vergleicht man die Werte der Brechungsexponenten der *n*-Alkyltoluole mit denen der *n*-Alkylbenzole, so zeigt die Gegenüberstellung der Kurven, daß die Exponenten beider Reihen mit steigender Mol.-Größe sich verschieben, dergestalt,



Abbild. 1.

Brechung der *n*-Alkylbenzole
und *n*-Alkyltoluole \circ -----



Abbild. 2.

Dichte b.i 20° der *n*-Alkylbenzole
und *n*-Alkyltoluole \circ -----

daß n_D^{∞} der *n*-Alkyltoluole mit wachsender Kettenlänge gegenüber dem der *n*-Alkylbenzole zunimmt, und zwar um einen Betrag, der einer bestimmten mathematischen Funktion zu entsprechen scheint.

Dichten.

Die in entsprechender Weise für die Dichten erhaltene Kurve ist in Abbild. 2 dargestellt. Hier fallen besonders die Werte der Verbindung mit 6, 7, 8 und 10 Atomen C in der Seitenkette heraus:

C-Anzahl der Seitenkette	Gemessene Werte	Der Kurve ent- sprechende Werte
6.....	0.8569	0.8575
7.....	0.8586	0.8570
8.....	0.8574	0.8567
10.....	0.8549	0.8562

Während die Unterschiede der Werte der Dichten der *n*-Alkyltoluole mit 6 bzw. 8 C-Atomen in der Seitenkette sich nur in der 4. Stelle auswirken, ergeben die entsprechenden Werte der 7. und 10. Reihe größere Differenzen. Diese Unterschiede können nicht durch Meßfehler erklärt werden, da wir die fraglichen Messungen einige Male wiederholten und bei dieser Überprüfung übereinstimmende Werte erhielten.

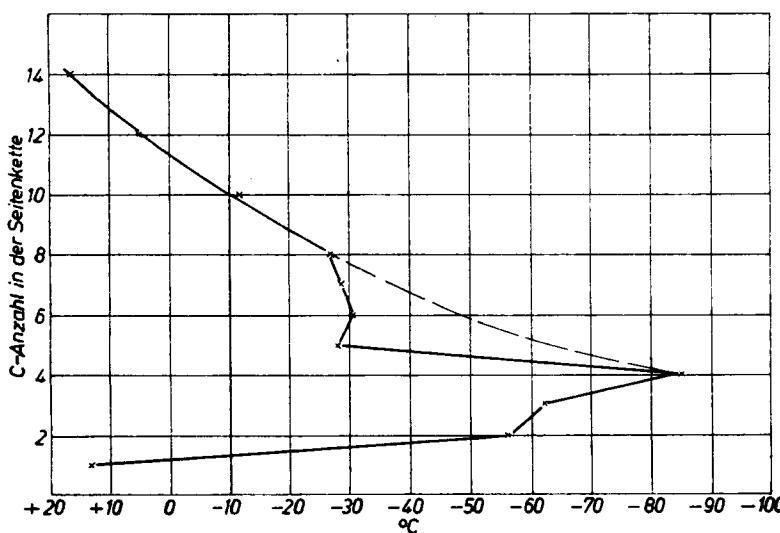
Vergleicht man die Dichten der *n*-Alkyltoluol-Reihe mit den Werten der *n*-Alkylbenzol-Reihe, so ergibt sich, daß mit steigenden Mol.-Gewichten die Dichten beider Reihen sich stark nähern, so daß die höheren Glieder beider Reihen durch dieses Meßverfahren nicht mehr zu unterscheiden sind.

Molekular-Refraktion.

In Tafel 2 sind die berechneten und gefundenen Werte der Mol.-Refraktion der *n*-Alkyltoluole zusammengestellt. Die Differenz aus beiden zeigt eine im allgemeinen steigende Tendenz.

Tafel 2.
Molekular-Refraktionen der *p-n*-Alkyltoluole.

	Ber.	Gef.	Differenz
Äthyltoluol.....	39.88	40.76	0.88
Propyltoluol.....	44.48	45.37	0.89
Butyltoluol.....	49.02	50.02	1.00
Amyltoluol.....	53.67	54.67	1.00
Hexyltoluol.....	58.27	59.34	1.07
Heptyltoluol.....	62.86	63.89	1.03
Octyltoluol.....	67.46	68.53	1.07
Decyltoluol.....	76.66	77.92	1.26
Dodecyltoluol.....	85.85	87.08	1.23
Tetradecyltoluol.....	95.04	96.35	1.31



Abbild. 3. Schmelzpunkte der *n*-Alkyltoluole.

Schmelzpunkte.

Die für die Schmelzpunkte der *n*-Alkyltoluole gemessenen Werte (Abbildung. 3) liefern keine normale Schmelzpunktskurve. Das anormale Verhalten läßt sich, wie bereits erwähnt, vielleicht durch das Auftreten von Isomeren erklären, da der Schmelzpunkt bekanntlich durch geringste Verunreinigungen stark zu beeinflussen ist. Allerdings hat es den Anschein, als ob die Werte der Kohlenwasserstoffe mit 2, 3, 4, 8, 10, 12 und 14 C-Atomen in der Seitenkette einigermaßen genau sind. Ob der gestrichelte Kurvenast, dem wirklichen Verlauf der Schmelzpunktskurve dieser homologen Reihe entspricht, sei einstweilen dahingestellt.

Viscositäts-Temperatur-Abhängigkeit.

In Tafel 3 und Abbild. 4 haben wir die bei den Viscositäts-Temperatur-Abhängigkeits-Bestimmungen gefundenen Werte in cst. und Engler-Graden angegeben und in Geraden nach Ubbelohde-Walther dargestellt.

Tafel 3.
Viscositäten der *p-n*-Alkyltoluole.

	10°		20°		30°		40°	
	cst.	° E						
Äthyltoluol ...	0.918		0.812		0.721			
Propyltoluol ...	1.325	1.043	1.132	1.031	0.991	1.000	0.883	
Butyltoluol ...			1.390	1.051	1.195	1.027	1.042	1.006
Amyltoluol ...			1.833	1.101	1.550	1.070	1.336	1.044
Hexyltoluol ...			2.255	1.146	1.875	1.105	1.614	1.077
Heptyltoluol ...			2.960	1.213	2.415	1.162	2.023	1.121
Octyltoluol ...			3.549	1.267	2.881	1.206	2.384	1.158
Decyltoluol ...			5.244	1.412	4.065	1.312	3.321	1.246
Dodecyltoluol ...			7.631	1.619	5.780	1.459	4.541	1.354
Tetradecyltoluol			10.8	1.905	7.950	1.647	6.103	1.487
	50°		60°		70°		80°	
	cst.	° E						
Äthyltoluol ...	0.592						0.467	
Propyltoluol ...							0.593	
Butyltoluol ...	0.926		0.828		0.749		0.684	
Amyltoluol ...	1.166	1.023	1.028	1.004	0.918		0.828	
Hexyltoluol ...	1.393	1.051	1.216	1.029	1.072	1.011	0.964	
Heptyltoluol ...	1.721	1.089	1.468	1.060	1.290	1.038	1.143	1.019
Octyltoluol ...	2.023	1.121	1.728	1.090	1.506	1.065	1.327	1.042
Decyltoluol ...	2.755	1.194	2.308	1.151	1.978	1.117	1.712	1.088
Dodecyltoluol ...	3.652	1.276	3.012	1.218	2.540	1.173	2.158	1.136
Tetradecyltoluol	4.885	1.383	3.998	1.307	3.299	1.244	2.798	1.198

Grundsätzlich läßt sich aus Abbild. 4 ersehen, daß ähnlich wie bei den *n*-Alkylbzolen mit wechselnder Länge der Seitenkette eine gewisse Verflachung der Viscositäts-Temperatur-Abhängigkeit zu beobachten ist. Es ist also auch hier festzustellen, daß der Paraffin-Charakter der Seitenkette über das Ringsystem mit steigender Kettenlänge das Übergewicht bekommt. Um festzustellen, ob ein Ring, der an beiden Seiten mit Seitenketten belastet ist,

in seinem Viscositäts-Temperatur-Verhalten Abweichungen gegenüber einseitig substituierten Ringen aufweist, haben wir unsere Viscositäts-Temperatur-Abhängigkeits-Geraden mit einem Teil der Werte der *n*-Alkylbenzol-Reihe¹⁾ verglichen (Abbild. 5).

Die Kurve für Pentadecylbenzol wurde aus der Kurvenschar der homologen Reihe der Alkylbenzole entnommen, da wir diesen Körper nicht hergestellt hatten.

Beim Vergleichen der Werte ergibt sich folgendes: Solange die Größenordnung der beiden Seitenketten in den Alkyltoluolen einigermaßen gleich ist,

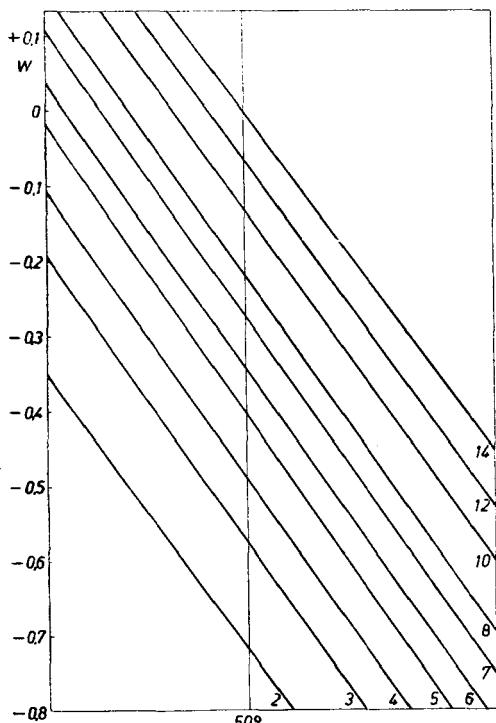


Abbildung 4. Viscositäts-Temperatur-Geraden von *n*-*p*-Alkyltoluolen nach Ubbelohde-Walther. Die Zahlen rechts und unten geben die Anzahl C der Seitenketten an.

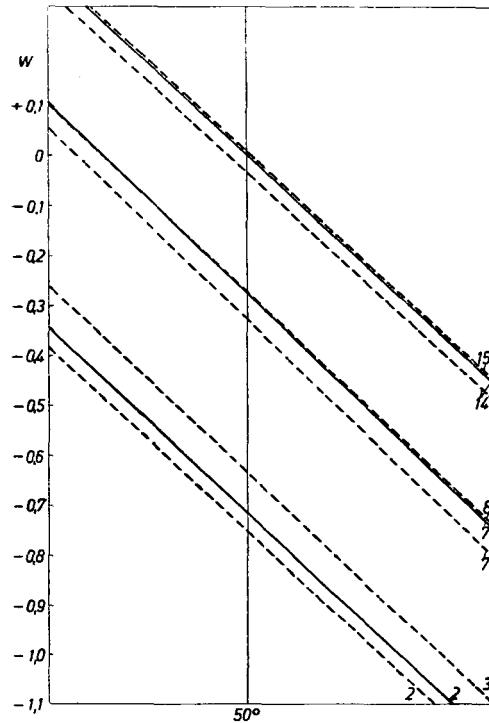


Abbildung 5. Viscositäts-Temperatur-Geraden nach Ubbelohde-Walther der *n*-Alkylbenzole verglichen mit denen der *n*-Alkyltoluole. Die Zahlen rechts und unten geben die Anzahl C der Seitenketten an.

wird ihre Viscosität gegenüber der der Alkylbenzole mit gleicher C-Zahl in der Kette etwas erhöht. Sie bleibt aber unter der Viscosität der Alkylbenzole, deren C-Zahl in der Kette der Gesamt-C-Zahl in den Ketten der Alkyltoluole entspricht. Bei den höheren Gliedern dieser homologen Reihe tritt der oben erwähnte Einfluß der 2. Seitenkette zurück. Diese Glieder verhalten sich so wie die Alkylbenzole, die so viel C-Atome in der Seitenkette besitzen, wie die Gesamtzahl der C-Atome in den beiden Seitenketten der Alkyltoluole beträgt.