

**169. Albert Wolfgang Schmidt und C. Hartmann:
Über physikalische Daten von 1.1-Diphenyl-alkenen, 1.1-Diphenyl-alkanen und 1.1. ω . ω -Tetraphenyl-alkenen.**

[Aus d. Institut f. Chem. Technologie d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 19. Mai 1941.)

Im Rahmen der weiteren Arbeiten über chemische Konstitution und Viscositäts-Temperatur-Abhängigkeit wurden die Reihen der 1.1-Diphenyl-alkene, 1.1-Diphenyl-alkane und 1.1. ω . ω -Tetraphenyl-alkene im Anschluß an die bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet^{1) 2) 3) 4)}, dargestellt und ihre physikalischen Daten, soweit sie für uns von Interesse waren, bestimmt.

1.1-Diphenyl-alkene und 1.1-Diphenyl-alkane.

Die Darstellung erfolgte nach Grignard aus Phenylmagnesiumbromid und den Methylestern der Mono- bzw. Dicarbonsäuren. Es wurden etwa 80% der Theorie an Ester verwendet. Die entstehenden tertiären Alkohole wurden durch Wasserabspaltung mit Kaliumbisulfat bei 120—160° in das entsprechende Olefin verwandelt und darauf die Doppelbindung hydriert. Das Diphenylpentadecylcarbinol⁵⁾ wurde als einziges rein isoliert und vermessen. Die Ausbeuten an ungesättigtem Kohlenwasserstoff betrugen 80—90%. Es wurde im wesentlichen nach dem bereits ausführlich beschriebenen Verfahren von A. W. Schmidt und A. Gemassmer gearbeitet^{2).}

Die erhaltenen Reaktionsprodukte mußten zur weiteren Reinigung längere Zeit (2—3 Wochen) über Natrium bei 70—80° stehengelassen und oftmals destilliert werden. Trotzdem konnten das Diphenyl-butene und das Diphenyl-octa-decen nicht zum Krystallisieren gebracht werden, was hoch auf geringe Verunreinigungen schließen läßt, die bei der C-H-Analyse nicht in Erscheinung treten. Es lassen sich hier also ähnliche Verhältnisse feststellen, wie bei früheren Arbeiten^{1) 4)}. Für die Hydrierung der Doppelbindung erwies sich Palladium auf Bariumsulfat nach Dtsch. Reichs-Pat. 252136 in ätherischer bzw. alkoholischer Lösung am wirksamsten. Eine Hydrierung der Benzolringe trat nicht ein. Es wurden auf diese Weise dargestellt und vermessen:

- | | |
|-----------------------------|----------------------------------|
| A) 1.1-Diphenyl-butene-(1), | 1.1-Diphenyl-hexadecen-(1), |
| 1.1-Diphenyl-octen-(1), | 1.1-Diphenyl-octa-decen-(1), |
| 1.1-Diphenyl-dodecen-(1), | 1.1-Diphenyl-pentadecylcarbinol, |

daraus durch Hydrierung

1.1-Diphenyl-butan, 1.1-Diphenyl-octan, 1.1-Diphenyl-hexadecan.

- B) 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexadien-(1.5), 1.1.10.10-Tetraphenyl-dekadien-(1.9), 1.1.18.18-Tetraphenyl-octa-dekadien-(1.17).

Von den so dargestellten Diphenyl-alkenen und -alkanen wurden das Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnis, die Siedepunkte, die Schmelzpunkte, die

¹⁾ A. W. Schmidt, Hopp u. Schoeller, B. **72**, 1893 [1939].

²⁾ A. W. Schmidt u. Gemassmer, B. **78**, 359 [1940].

³⁾ A. W. Schmidt u. Grosser, B. **73**, 930 [1940].

⁴⁾ A. W. Schmidt u. Schoeller, B. **74**, 258 [1941].

⁵⁾ H. Wienhaus u. W. Treibs, B. **56**, 1648 [1923].

Dichten, die Brechungen und die Mol.-Refraktionen ermittelt, weiterhin wurde die Viscositäts-Temperatur-Abhängigkeiten bestimmt. Die gefundenen Werte wurden in den Tafeln 1, 2, 3, 4 und 5 zusammengestellt.

Tafel 1.
Siedepunkte.

	Siedepunkte auf 760 mm reduziert	Gemessene Siedepunkte
Diphenyl-buten	330°	108—110°/0.4 mm
Diphenyl-octen	395°	133—134°/0.05 mm
Diphenyl-dodecen	460°	170—171°/0.05 mm
Diphenyl-hexadecen	490°	196—197°/0.04 mm
Diphenyl-oktadecen	510°	202—203°/0.04 mm
Diphenyl-butanol	355°	103—104°/0.05 mm
Diphenyl-octan	380°	143—145°/0.1 mm
Diphenyl-hexadecan	485°	211—213°/0.1 mm

Tafel 2.
Schmelzpunkte.

	Eigene Werte	Literaturwerte
Diphenyl-octen	—5.5° bis —6°	
Diphenyl-dodecen	+5° bis +6°	+21.5° bis 22.5° ⁶⁾
Diphenyl-hexadecen	+25.5°	
Diphenyl-octan	—5° bis —4°	+24° ⁶⁾)
Diphenyl-hexadecan	+26°	
Tetraphenyl-hexadien	108°	108° bis 109° ⁷⁾
Tetraphenyl-oktadien	113°	92° bis 93° ⁸⁾
Tetraphenyl-dekadien	113°	
Tetraphenyl-oktadecadien	77°	

Tafel 3.
Dichten und Refraktionen bei 20°.

	Dichte		Refraktionen eigene Werte
	Eigene	Literatur- Werte	
Diphenyl-buten	0.9937		1.5904
Diphenyl-octen	0.9571		1.5608
Diphenyl-dodecen	0.9334		1.5429
Diphenyl-hexadecen	0.9191	0.9186 ⁶⁾	1.5312
Diphenyl-oktadecen	0.9186		1.5308
Diphenyl-butanol	0.9758		1.5577
Diphenyl-octan	0.9444		1.5365
Diphenyl-hexadecan	0.9117	0.9135 ⁶⁾	1.5156

⁶⁾ Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie **62**, 423 [1934].

⁷⁾ Bauer u. Herzog, Journ. prakt. Chem. [2] **147**, 4 [1936/1937].

⁸⁾ Bergmann, B. **68**, 2593 [1930].

Tafel 4.
Molekular-Refraktionen.

	Berechnet	Gefunden
Diphenyl-buten	68.4	70.6
Diphenyl-octen	86.9	89.3
Diphenyl-dodecen	105.4	108.0
Diphenyl-hexadecen	123.8	126.6
Diphenyl-oktadecen	133.1	135.8
Diphenyl-pentadecylcarbinol	125.8	126.7
Diphenyl-butanol	68.9	69.3
Diphenyl-octanol	87.4	87.9
Diphenyl-hexadecanol	124.3	125.1

Tafel 5.
Viscositäten in cst.

	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
Diphenyl-butanol	16.3	10.5	7.15	5.40	3.90	3.06	2.44	2.03
Diphenyl-octanol	33.8	20.0	12.8	8.87	6.5	4.85	3.7	3.05
Diphenyl-dodecan	60.0	34.2	21.5	14.3	10.0	7.4	5.64	4.45
Diphenyl-hexadecanol	—	—	32.8	22.45	14.80	10.85	8.20	6.4
Diphenyl-octadecanol	94.0	54.0	33.5	22.2	15.5	11.4	8.6	6.7
Diphenyl-pentadecylcarbinol	—	—	—	—	34.0	22.0	15.1	10.8
Diphenyl-butanol	12.63	8.15	5.96	4.35	3.33	2.64	2.14	1.77
Diphenyl-octanol	33.0	19.75	12.73	8.83	6.33	4.81	3.74	3.00
Diphenyl-hexadecanol	—	—	31.20	20.65	14.46	10.53	8.00	6.28

Siedepunkte.

Die Siedepunkte konnten alle nur im Vak. bestimmt werden. Um, wie bisher in unserer Arbeit üblich, den kurvenmäßigen Verlauf der homologen Reihe verfolgen zu können, mußte man alle Werte auf 760 mm umrechnen. Dabei erhält man Ergebnisse, die in Tafel 1 zusammengestellt sind. Diese Werte in Kurven zusammengefaßt (Abbildung 1) zeigen, daß die errechneten Werte für die Diphenyl-alkene einigermaßen befriedigend auf der Kurve liegen. Die Werte der Diphenylalkane dagegen weisen Streuungen auf. Da

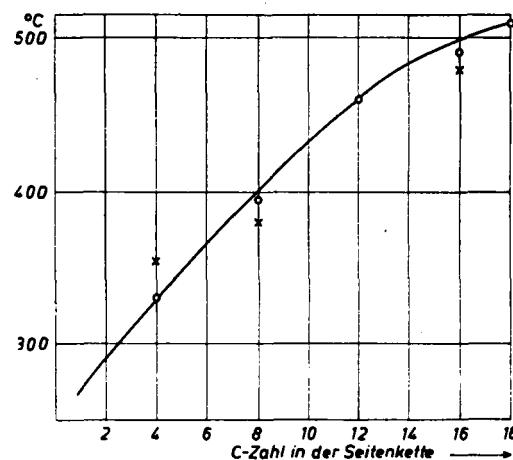


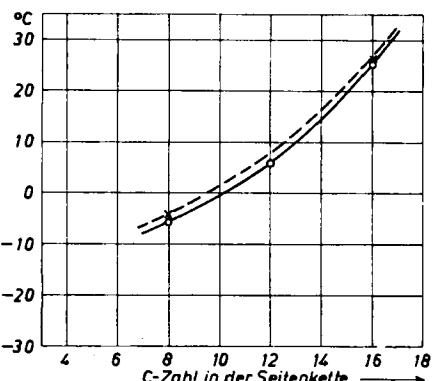
Abbildung 1. Siedepunkte.

○ — Diphenyl-alkene.
x - - - Diphenyl-alkane.

bis jetzt nur Angaben über 3 Verbindungen vorliegen, muß eine endgültige Stellungnahme zu dieser Frage zurückgestellt werden, bis noch weitere Körper untersucht sind.

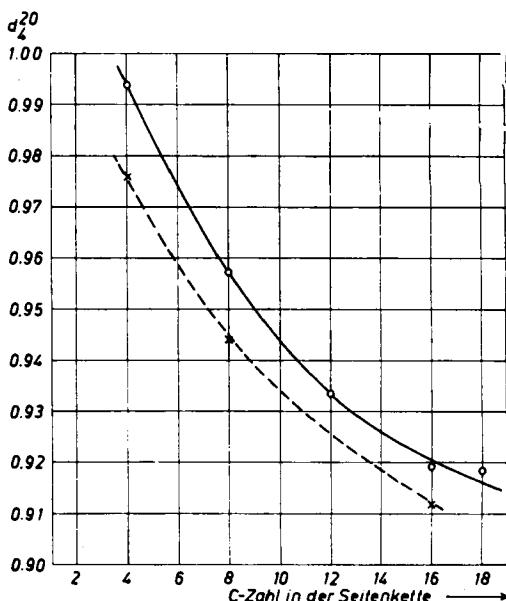
Schmelzpunkte.

Auch die Schmelzpunktswerte lassen sich graphisch auftragen. Es ergibt sich dabei, daß die Werte befriedigend in eine Kurve eingetragen werden konnten (Abbild. 2 u. Tafel 2).



Abbild. 2. Schmelzpunkte.

○ —— Diphenyl-alkene.
× —— Diphenyl-alkane.



Abbild. 3. Dichten.

○ —— Diphenyl-alkene.
× —— Diphenyl-alkane.

Dichten.

Die graphische Zusammenstellung der gefundenen Werte der Dichten ergibt Abbild. 3. Im allgemeinen ist festzustellen, daß die Dichte mit steigender C-Zahl in der Seitenkette fällt.

Refraktionen.

Auch hier lassen sich die Werte graphisch auftragen und ergeben eine Kurve, die in Abbild. 4 aufgezeichnet ist. Ähnlich wie bei der Dichte ist ebenfalls eine fallende Tendenz der Refraktionswerte mit Zunahme der Kohlenstoffzahl in der Seitenkette festzustellen.

Die Zahlenwerte, die als Unterlage für Abbild. 3 und 4 dienten, sind in Tafel 3 zusammengefaßt.

Molekular-Refraktionen.

Die gefundenen und berechneten Werte für die Molekular-Refraktionen sind in Tafel 4 aufgeführt.

Bei den 1,1-Diphenyl-alkenen ergibt der Vergleich zwischen gefundenen und berechneten Werten eine starke Exaltation, die mit steigender Kettenlänge zunimmt. Die in der Seitenkette hydrierten Produkte zeigen erwartungsgemäß eine geringe Exaltation mit ebenfalls steigender Tendenz.

Viscositäts-Temperatur-Abhängigkeit.

Die Viscositäten in Abhängigkeit von der Temperatur wurden im Viscometer von Ubbelohde gemessen und in das Walther-Ubbelohdesche Diagramm eingezzeichnet. Der Verlauf der Geraden wurde mit Hilfe der W-Werte nach der Waltherschen Formel in den vorliegenden Diagrammen festgehalten.

Der Verlauf der Viscositäts-Temperatur-Geraden scheint mit längerer Seitenkette stetig flacher zu werden, wobei sich die Abstände der einzelnen Viscositätsgeraden voneinander gleichzeitig verringern. Der Einfluß der OH-Gruppe beim Diphenyl-pentadecylcarbinol bewirkt eine erhebliche Erhöhung der Viscosität und eine geringe Verschlechterung der Viscositäts-Temperatur-Abhängigkeit im Verhältnis zum ungesättigten bzw. gesättigten Kohlenwasserstoff.

Der Einfluß der Hydrierung der Doppelbindung in der Seitenkette äußert sich in einer Herabsetzung der Viscosität. Im Gegensatz zum Diphenyl-octan und Diphenyl-hexadecan wird durch die Hydrierung die Viscosität beim Diphenyl-butan stärker herabgesetzt.

Beim Vergleich der von uns erhaltenen Daten für das Diphenyl-hexadecan und das Diphenyl-hexadecen mit den von S. Landa und J. Cech⁶⁾ für dieselben Verbindungen angegebenen zeigt sich, daß unsere Viscositäten für beide um ungefähr 2—6 cst. höher liegen. Außerdem überschneiden sich bei den beiden Autoren die Viscositäts-Geraden für die genannten Körper. Schließlich erhielten wir auch höhere Schmelzpunkte, nämlich für das Diphenyl-hexadecen und das Diphenyl-hexadecan 25.5° und 26°, während Landa und Cech 21.5—22.5° und 24° angaben. Da diese Autoren die Körper nicht mit Natrium gereinigt haben, kann wohl angenommen werden, daß unsere Verbindungen einen größeren Reinheitsgrad aufweisen. Auch konnten wir feststellen, daß die anfangs auftretende gelbliche Färbung der Substanzen, die für das Diphenyl-hexadecen von diesen Autoren erwähnt wird, verschwindet, wenn man sie längere Zeit mit Natrium behandelt und öfter destilliert. Schließlich erscheinen die gereinigten Kohlenwasserstoffe farblos und stark lichtbrechend.

Zu unserer Ansicht glauben wir uns deshalb besonders berechtigt, weil die „Richtigkeit“ unserer Werte durch den Vergleich mit anderen Körpern

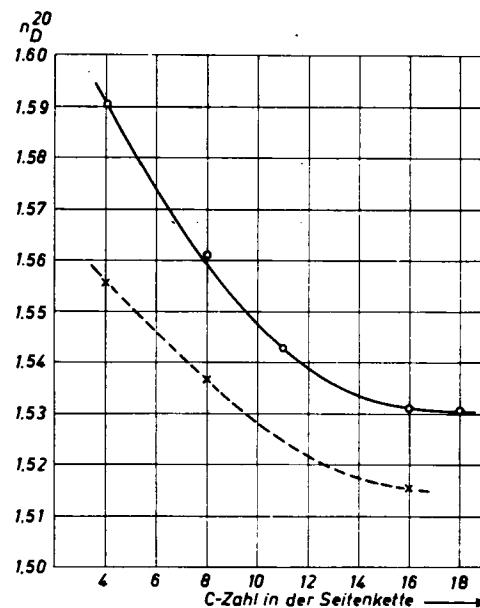
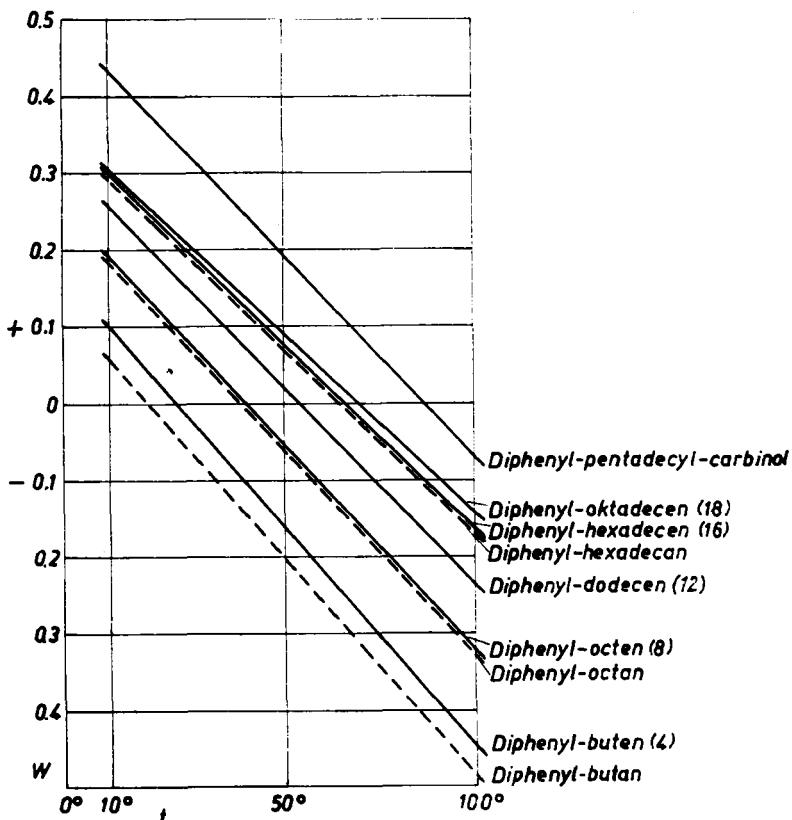


Abbildung. 4. Mol.-Refraktionen.

○ — Diphenyl-alkene.

× — Diphenyl-alkane.

der gleichen homologen Reihe gestützt wird. Die gefundenen Werte sind in Abbild. 5 und Tafel 5 zusammengestellt.



Abbild. 5. Viscositäts-Temperatur-Abhängigkeit von 1.1-Diphenyl-alkylen.

B. Tetraphenyl-alkene.

Diese wurden wie die Diphenyl-alkene dargestellt. Nach der üblichen Aufarbeitung ließen sie sich noch nicht oder nur sehr schlecht aus organischen Lösungsmitteln umkristallisieren. Es wurde daher zunächst das als Nebenprodukt gebildete Biphenyl abdestilliert, wobei Wasserabspaltung eintrat. Jetzt ließen sich die Kohlenwasserstoffe aus Eisessig oder Benzol krystallisieren und vorreinigen. Schließlich wurden sie wiederholt aus Aceton umkristallisiert. Auf die Bestimmung der Viscositäten, der Dichte und Refraktion wurde wegen der hohen Schmelzpunkte verzichtet. Die Viscositätsmessungen sollen später in anderem Zusammenhang nochmals aufgenommen werden.

Lediglich die Schmelzpunkte, das Mol.-Gewicht und der C-H-Gehalt konnten ermittelt werden. Der Versuch einer graphischen Darstellung der Schmelzpunkte wäre in diesem Fall durch die geringe Zahl der bisher dargestellten Körper sehr gewagt. Deshalb beschränken wir uns auf die Angabe der gefundenen Werte in der Tafel 2.

Es zeigt sich, daß entweder der Wert für Tetraphenylhexadien oder für Tetraphenyl-dekadien nicht genau genug ermittelt werden konnte. Zwar gibt Bouvet⁹⁾ den gleichen Wert an, doch besteht die Möglichkeit, daß bedingt durch die Schwierigkeit der Reindarstellung der Körper Spuren von Verunreinigungen enthalten sein können.

1.1-Diphenyl-butene-(1), C₁₆H₁₆.

Mol.-Gew. 208, Sdp._{0.4} 108—110°, d₄²⁰ 0.9937, n_D²⁰ 1.5904. Mol.-Refr. ber. 68.4, gef. 70.6.

23.01 mg Sbst.: 77.70 mg CO₂, 16.34 mg H₂O.

C₁₆H₁₆. Ber. C 92.24, H 7.76. Gef. C 92.09, H 7.93.

1.1-Diphenyl-octene-(1), C₂₀H₂₄.

Mol.-Gew. 264, Sdp._{0.05} 133—134°. Schmp. —5.5° bis —6°. d₄²⁰ 0.9937, n_D²⁰ 1.5608. Mol.-Refr. ber. 86.9, gef. 89.3.

23.58 mg Sbst.: 78.59 mg CO₂, 19.32 mg H₂O.

C₂₀H₂₄. Ber. C 90.91, H 9.09. Gef. C 90.94, H 9.17.

1.1-Diphenyl-dodecen-(1), C₂₄H₃₂.

Mol.-Gew. 320, Sdp. _{0.05} 170—171°, Schmp. +5.5° bis +6°. d₄²⁰ 0.9334, n_D²⁰ 1.5429. Mol.-Refr. ber. 105.4, gef. 108.0.

24.54 mg Sbst.: 81.19 mg CO₂, 22.09 mg H₂O.

C₂₄H₃₂. Ber. C 89.93, H 10.07. Gef. C 90.23, H 10.06.

1.1-Diphenyl-hexadecen-(1), C₂₈H₄₀.

Mol.-Gew. 376, Sdp._{0.04} 196—197°, Schmp. +25.5°. d₄²⁰ 0.9191, n_D²⁰ 1.5312. Mol.-Refr. ber. 123.8, gef. 126.6.

22.92 mg Sbst.: 74.80 mg CO₂, 21.66 mg H₂O.

C₂₈H₄₀. Ber. C 89.29, H 10.71. Gef. C 89.01, H 10.58.

1.1-Diphenyl-octadecen-(1), C₃₀H₄₄.

Mol.-Gew. 404, Sdp._{0.04} 202—203°. d₄²⁰ 0.9186, n_D²⁰ 1.5308. Mol.-Refr. ber. 133.1, gef. 135.8.

23.31 mg Sbst.: 76.25 mg CO₂, 22.26 mg H₂O.

C₃₀H₄₄. Ber. C 89.03, H 10.97. Gef. C 89.21, H 10.69.

1.1-Diphenyl-pentadecylcarbinol, C₂₈H₄₈O.

Mol.-Gew. 394, Schmp. 48—49°. d₄²⁰ 0.9289, n_D²⁰ 1.596. Mol.-Refr. ber. 125.8, gef. 126.7.

20.51 mg Sbst.: 64.05 mg CO₂, 19.77 mg H₂O.

C₂₈H₄₈O. Ber. C 85.28, H 10.66. Gef. C 85.17, H 10.78.

1.1-Diphenyl-butan, C₁₆H₁₈.

Mol.-Gew. 210, Sdp._{0.05} 103—104°. d₄²⁰ 0.9758, n_D²⁰ 1.5577. Mol.-Refr. ber. 68.9, gef. 69.3.

21.07 mg Sbst.: 70.59 mg CO₂, 16.14 mg H₂O.

C₁₆H₁₈. Ber. C 91.38, H 8.62. Gef. C 91.37, H 8.57.

1.1-Diphenyl-octan, C₂₀H₂₆.

Mol.-Gew. 266, Sdp._{0.1} 143—145°. Schmp. —5° bis —4°. d₄²⁰ 0.9444, n_D²⁰ 1.5365. Mol.-Refr. ber. 87.4, gef. 87.9.

23.19 mg Sbst.: 76.50 mg CO₂, 20.36 mg H₂O.

C₂₀H₂₆. Ber. C 90.16, H 9.84. Gef. C 89.97, H 9.78.

1.1-Diphenyl-hexadecan, C₂₈H₄₈.

Mol.-Gew. 378, Sdp._{0.1} 211—213°. Schmp. +26°. d₄²⁰ 0.9117, n_D²⁰ 1.5156. Mol.-Refr. ber. 124.3, gef. 125.1.

20.28 mg Sbst.: 67.95 mg CO₂, 20.71 mg H₂O.

C₂₈H₄₈. Ber. C 88.82, H 11.18. Gef. C 89.01, H 11.13.

⁹⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 17, 202 [1915].

1.1.6.6-Tetraphenyl-hexadien-(1.5), $C_{30}H_{26}$.

Mol.-Gew. ber. 386, gef. 366. Schmp. 108°.

23.04 mg Sbst.: 78.62 mg CO_2 , 13.95 mg H_2O . $C_{30}H_{26}$. Ber. C 93.21, H 6.79. Gef. C 93.06, H 6.78.1.1.10.10-Tetraphenyl-decadien-(1.9), $C_{34}H_{34}$.

Mol.-Gew. ber. 442, gef. 424. Schmp. 113°.

22.90 mg Sbst.: 77.59 mg CO_2 , 15.95 mg H_2O . $C_{34}H_{34}$. Ber. C 92.30, H 7.69. Gef. C 92.41, H 7.79.1.1.18.18-Tetraphenyl-oktadecadien-(1.17), $C_{42}H_{50}$.

Mol.-Gew. ber. 554, gef. 534. Schmp. 77°.

21.41 mg Sbst.: 70.86 mg CO_2 , 17.45 mg H_2O . $C_{42}H_{50}$. Ber. C 90.91, H 9.09. Gef. C 90.26, H 9.13.

170. Karl Weber und Marijan Rac: Die Wirkung von Fremdstoffzusatz auf das Trocknen des Leinöls.

[Aus d. Institut für Physikal. Chemie d. Techn. Fakultät d. Universität Zagreb, Kroatien.]
(Eingegangen am 23. Mai 1941.)

Das autoxydative Trocknen des Leinöls bzw. der Leinölfirnisse besitzt nicht nur eine hervorragende praktische Bedeutung, vielmehr dürften Versuche über diese Erscheinung auch zur Klärung verschiedener theoretischer Fragen über die Autoxydationen überhaupt beitragen. Es ist schon lange bekannt, daß Fremdstoffzusätze in vielen Fällen die Geschwindigkeit des Trocknens in hohem Maße zu beeinflussen vermögen, d. h. diese entweder beschleunigen (Wirkung der Sikkative) oder auch hemmen (Inhibitorwirkung), wobei die beschleunigende Wirkung bisher viel eingehender erforscht wurde als die hemmende¹⁾. Dies erscheint verständlich, wenn man berücksichtigt, daß ein rasches Trocknen des Leinöls in der Anstrichtechnik durchaus erwünscht ist, obwohl andererseits ein beschleunigtes Trocknen in bestimmten Fällen nur erreichbar ist bei Ausschaltung hemmender Wirkungen, deren Gesetzmäßigkeiten also auch bekannt sein müssen. So kann ein an sich rasch trocknender Leinölfirnis weitgehend verschlechtert werden, wenn er als Anstrich mit einem Farbstoff verwendet wird, der Autoxydationen gegenüber hemmende Wirkungen zu entfalten vermag. Im folgenden werden deshalb die Ergebnisse einiger Versuchsreihen mitgeteilt, die sich mit der hemmenden Wirkung einiger Farbstoffe und anderer organischer Verbindungen auf das autoxydative Trocknen des Leinöls im Dunkeln, bei Anwesenheit von Bleiverbindungen als Oxydationsbeschleuniger, befassen. Die als Fremdstoffzusatz verwendeten Farbstoffe bzw. organischen Verbindungen sind durchweg Stoffe, denen anderen Autoxydationen oder verschiedenen chemischen Reaktionen gegenüber ausgeprägte inhibitorische Wirkungen zukommen²⁾, und es

¹⁾ Über die Hemmung der Autoxydation trocknender Öle durch Phenole und andere organische Verbindungen vergl. besonders die zahlreichen Arbeiten von Y. Tanaka u. M. Nakamura, Journ. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] 38—37 [1930—1934] (C. 1934 II, 4034 und früher); weiterhin E. De Conno, E. Goffredi u. C. Dragoni, Ann. Chim. appl. 15, 475 [1925]; F. Taradoire, Compt. rend. Acad. Sciences 182, 61 [1926]; 188, 507 [1926]; die Wirkung der Porphyrine auf die Autoxydation der Leinölsäure untersuchten K. Hinsberg u. Mitarbb., Biochem. Ztschr. 300, 301, 313 [1939].

²⁾ Vergl. K. Weber, Inhibitorwirkungen, Verlag F. Enke, Stuttgart 1938.