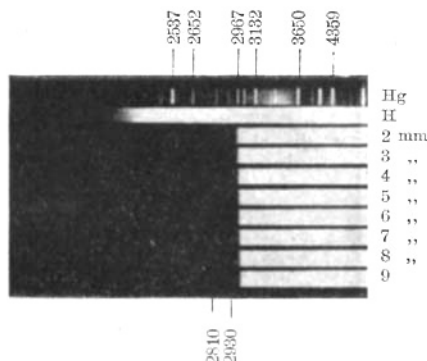


Abbild. 3. Absorptionsspektrum von Phenanthren aus rumänischem Erdöl.



Abbild. 4. Absorptionsspektrum von synthetischem Phenanthren.

Der Mischschmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs mit reinem Phenanthren ergab keine Schmelzpunktserniedrigung, ebenso wenig der entsprechenden Pikrate. Aus Abbild. 3 und 4 ersieht man, daß auch das Absorptionsspektrum des von uns isolierten Phenanthrens mit dem des synthetischen Phenanthrens identisch ist.

119. Albert Wolfgang Schmidt und Annemarie Grosser: Über einige α,ω -Diphenyl-Verbindungen mit längerer Kette.

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

(Eingegangen am 23. Mai 1942.)

Wie aus den früheren Arbeiten von A. W. Schmidt und Mitarbeitern¹⁾ hervorgeht, haben wir uns die Synthese homologer Reihen von Kohlenwasserstoffen zum Ziel gesetzt. Da wir dabei hauptsächlich darauf hinarbeiten, die Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen festzustellen, die u. U. im Schmieröl vorkommen, haben wir bisher vorwiegend die Viskosität der synthetisierten Verbindungen untersucht und uns daher auf niedrig schmelzende Stoffe beschränkt. Nun zeigen aber alle bisher dargestellten homologen Reihen eine zwar immer flacher werdende, jedoch stetig ansteigende Schmelzpunktkurve, aus der zu entnehmen ist, daß Stoffe dieser Art schon ziemlich hoch schmelzen müssen, wenn sie ein Molekulargewicht erreichen, das einem Schmierölkohlenwasserstoff entspricht. Wir haben nun aus verschiedenen Literaturdaten entnommen, daß in der Reihe der endständigen Diphenylalkane die Schmelzpunkte mit steigendem Molekulargewicht sinken und dieses interessante Phänomen zum Gegenstand vorliegender Arbeit gemacht.

Zweck der Arbeit war, zu entscheiden, ob dieses Absinken der Schmelzpunkte mit steigendem Molekulargewicht auch bei den höheren Gliedern der Reihe zu beobachten ist, oder ob sich in der Schmelzpunktkurve ein Minimum zeigt. Wir erwarteten das letztere, und zwar aus folgendem Grund: Das Absinken des Schmelzpunktes wird zweifellos durch die beiden Phenylkerne be-

¹⁾ A. W. Schmidt, G. Hopp u. V. Schoeller, B. **72**, 1893 [1939]; A. W. Schmidt u. A. Gemassmer, B. **73**, 359 [1940]; A. W. Schmidt, V. Schoeller u. K. Eberlein, B. **74**, 1313 [1941].

dingt, und zwar durch ihre Stellung im Molekül. Diphenylverbindungen, die die beiden Kerne an demselben C-Atom tragen, zeigen diesen Effekt nicht, wie A. W. Schmidt und C. Hartmann²⁾ festgestellt haben. Wir haben in allen unseren früheren Arbeiten gefunden, daß bei Verlängerung einer geraden Kette im Molekül ein Punkt kommt, wo der Paraffin-Charakter alle anderen Eigenschaften überlagert. Wenn das auch bei unseren Verbindungen der Fall ist, so muß es einen Punkt geben, an dem die Schmelzpunkte wieder anzusteigen beginnen, und von dem ab sich das Molekül in dieser Beziehung wie ein Paraffin verhält. Es ist auch tatsächlich gelungen, dieses Ansteigen der Schmelzpunkte festzustellen, und zwar liegt das Minimum zwischen 10 und 18 C-Atomen in der geraden Kette. Leider war es nicht möglich, den Punkt genau festzustellen, da die erforderlichen Dicarbonsäuren nicht in genügender Menge zur Verfügung standen. Wir haben uns also auf drei leicht zugängliche Säuren als Ausgangsmaterial beschränkt und Verbindungen mit 6, 10 und 18 C-Atomen in der geraden Kette dargestellt. Wir haben das merkwürdige Verhalten der Schmelzpunkte nicht nur bei den Kohlenwasserstoffen festgestellt, sondern auch bei den Diketonen und Dialkoholen.

Darstellung: Ausgehend von den Dicarbonsäurechloriden wurden die Diketone nach Friedel-Crafts dargestellt. Wir versuchten hierauf die Reduktion der Ketone nach dem Verfahren von Kishner und Wolff mit Hydrazin und Natriumalkoholat, erhielten aber beim 1.6-Diphenyl-hexandion-(1.6) keine befriedigenden Ergebnisse. Wir haben deshalb mit Aluminiumisopropylat reduziert und dabei noch den Vorteil gehabt, daß zwei weitere Zwischenprodukte rein isoliert und verglichen werden konnten, nämlich die Diole und die 2-fach ungesättigten Verbindungen, so daß wir immer vier Verbindungen mit einer Kettenlänge erhielten, nämlich Keton, Alkohol, Olefin und gesättigten Kohlenwasserstoff.

Die Diole sind sehr schön krystallisierende Stoffe, die Diolefine sind schwerer zur Krystallisation zu bringen. Die Hydrierung wurde mit Palladium auf Bariumsulfat durchgeführt, da dieser Katalysator die Gewähr bietet, daß der Ring nicht mithydriert wird. Im Falle des 1.10-Diphenyl-decans wurde auch noch die Hydrierung der Ringe mit Platinoxid als Katalysator durchgeführt und die Eigenschaften des 1.10-Dicyclohexyl-decans bestimmt. Viscositäten und spezifische Gewichte haben wir nur von den niedrig schmelzenden Produkten bestimmt. Bemerkenswert ist, daß bei den Verbindungen, die 6 C-Atome in der Kette enthalten, die Ausbeuten sehr schlecht sind, und daß eine Neigung zur Bildung öligler Nebenprodukte besteht. Auch fällt das 1.6-Diphenyl-hexadien-(1.5) insofern aus dem Rahmen als es eine ganz ungewöhnlich starke blaue Fluoreszenz zeigt, die schon bei gewöhnlichem Licht die Krystallblättchen bläulich erscheinen läßt und unter der Hg-Lampe ein geradezu strahlendes Aufleuchten bewirkt. Wodurch diese Ausnahmestellung der Sechserkette hervorgerufen wird, vermögen wir bis jetzt nicht zu sagen. Die Nebenprodukte sollen weiter untersucht werden.

Die Schmelzpunktkurven der Abbildungen 1 und 2 zeigen alle grundsätzlich denselben Verlauf und lassen das Minimum bei etwa 12—14 C-Atomen in der Kette vermuten. Es zeigt sich auch hier wieder, daß die tiefen Stockpunkte der Mineralöle wahrscheinlich Mischungseffekte sind, denn auch in dieser homologen Reihe würde ein Kohlenwasserstoff von entsprechendem Molekulargewicht schon einen recht hohen Schmelzpunkt aufweisen.

²⁾ B. 74, 1325 [1941].

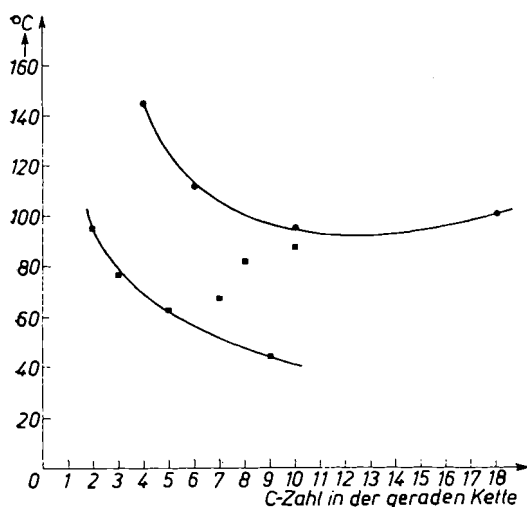


Abbildung 1. Schmelzpunkte von α,ω -Dioxo- α,ω -diphenyl-alkanen mit unverzweigter Kette.

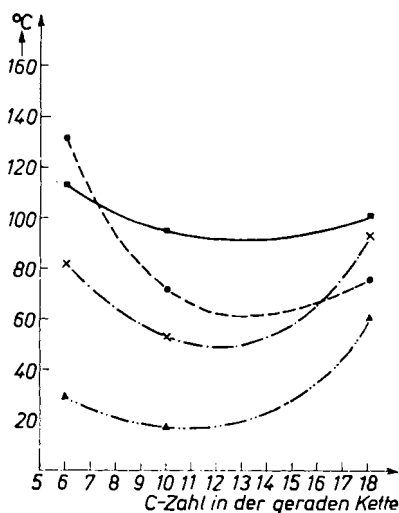


Abbildung 2. Schmelzpunkte von α,ω -Diphenyl-Verbindungen mit unverzweigter Kette.

— Diketone
 - - - - - Dialkohole
 ····· Diene
 — · — gesättigte Verbindungen

Die Schmelzpunktkurve der Diketone, in die wir auch Werte aus der Literatur eingetragen haben, zeigt das bekannte Phänomen, daß die geraden und ungeraden C-Zahlen in der Kette auf zwei verschiedenen Kurven liegen, wobei die ungeraden die niedrigeren Schmelzpunkte haben. Ein Teil der Punkte läßt sich überhaupt nicht einordnen. Die Literaturwerte für die Diphenylalkane haben wir nicht eingetragen, weil sie nicht in eine Kurve passen, und weil außerdem bei den meisten kein Schmelzpunkt bestimmt wurde, sondern die Produkte einfach als ölig bezeichnet werden.

Die Viscositätswerte für Diphenyldecan und Dicyclohexyldecan zeigen eine Erhöhung der Absolutviscosität bei der Hydrierung der Ringe, ein Effekt, der bereits bekannt ist. Obwohl die Winkel der Viscositätsgeraden am Ubbelohde-Blatt für die beiden gemessenen Stoffe die gleichen sind, zeigt der Viscositätsabfall zwischen 50° und 80°, in Prozenten ausgedrückt, daß das Diphenyldecan eine flachere Viscositätskurve hat, als das Dicyclohexyldecan.

Eigenschaften von α,ω -Diphenyl-Verbindungen.

1.6-Diphenyl-hexandiol-(1.6): Feine weiße Nadeln aus Aceton, Schmp. 133.5°.

23.42 mg Sbst.: 68.63 mg CO₂, 17.46 mg H₂O.

C₁₈H₂₂O₂. Ber. C 79.94, H 8.20. Gef. C 79.92, H 8.34.

1.6-Diphenyl-hexadien-(1.5): Weiße, glänzende Blättchen aus Methanol, sehr starke blaue Fluorescenz, Schmp. 81°.

19.63 mg Sbst.: 66.36 mg CO₂, 13.47 mg H₂O.

C₁₈H₁₈. Ber. C 92.26, H 7.74. Gef. C 92.20, H 7.68.

1.6-Diphenyl-hexan: Feine weiße Nadeln. Schmp. 29°, Sdp._{0.05} 140°.

19.55 mg Sbst.: 65.00 mg CO₂, 16.21 mg H₂O.

C₁₈H₂₂. Ber. C 90.69, H 9.31. Gef. C 90.68, H 9.28.

- 1.10-Diphenyl-decandiol-(1.10): Weiße Nadeln aus Alkohol-Wasser, Schmp. 72°. 23.07 mg Sbst.: 68.28 mg CO₂, 19.44 mg H₂O.
C₂₀H₃₀O₂. Ber. C 80.92, H 9.26. Gef. C 80.72, H 9.43.
- 1.10-Diphenyl-decadien-(1.9): Sehr feine weiße Nadeln, keine Fluoreszenz, Schmp. 53°. 16.53 mg Sbst.: 55.04 mg CO₂, 12.84 mg H₂O.
C₂₂H₂₈. Ber. C 90.97, H 9.03. Gef. C 90.81, H 8.90.
- 1.10-Diphenyl-decan: Sdp._{0.03} 169—170°, Schmp. 17.5°. d₄³⁰ 0.9232, d₄¹⁰ 0.9180, n_D²⁰ 1.5282. 24.03 mg Sbst.: 79.25 mg CO₂, 22.25 mg H₂O.
C₂₂H₃₀. Ber. C 89.72, H 10.28. Gef. C 89.95, H 10.36.
- 1.10-Dicyclohexyl-decan: Sdp._{0.3} 158°, Schmp. 33.5—34.5°. n_D³⁰ 1.4724, d₄⁵⁰ 0.8458, d₄⁶⁰ 0.8389. 22.90 mg Sbst.: 72.35 mg CO₂, 27.73 mg H₂O.
C₂₂H₄₂. Ber. C 86.27, H 13.72. Gef. C 86.16, H 13.55.
- 1.18-Diphenyl-oktadecandion-(1.18): Weiße, glänzende Blättchen, Schmp. 101°. 14.03 mg Sbst.: 42.60 mg CO₂, 12.30 mg H₂O.
C₃₀H₄₂O₂. Ber. C 82.88, H 9.75. Gef. C 82.81, H 9.81.
- 1.18-Diphenyl-oktadecandiol-(1.18): Mit Aktivkohle behandelt, weiße Nadeln aus Alkohol, Schmp. 76°. 28.69 mg Sbst.: 36.51 mg CO₂, 27.54 mg H₂O.
C₃₀H₄₆O₂. Ber. C 82.12, H 10.58. Gef. C 82.24, H 10.74.
- 1.18-Diphenyl-oktadecadien-(1.17): Weiße, glänzende Blättchen aus Benzin, Schmp. 93°. 20.00 mg Sbst.: 65.58 mg CO₂, 19.53 mg H₂O.
C₃₀H₄₂. Ber. C 89.48, H 10.52. Gef. C 89.43, H 10.95.
- 1.18-Diphenyl-oktadecan: Weiße, glänzende Blättchen aus Eisessig, Schmp. 61°. 21.89 mg Sbst.: 70.99 mg CO₂, 22.65 mg H₂O.
C₃₀H₄₆. Ber. C 88.59, H 11.41. Gef. C 88.45, C 11.58.

Viscosität in cst.

	30°	40°	50°	60°	70°	80°	Winkel	% Abnahme 50—80°
1.10-Diphenyl-decan	11.60	8.58	6.58	5.18	4.21	3.49	42°	47
1.10-Dicyclohexyl-decan	—	16.13	11.79	9.00	7.05	5.63	42°	52.4

120. Albert Wolfgang Schmidt und Annemarie Grosser: Über die isomeren Phenylododecene und Phenylododecane.

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

(Eingegangen am 23. Mai 1942.)

Wir haben uns bisher mit der Synthese und Untersuchung einer Anzahl homologer Reihen von Kohlenwasserstoffen befaßt¹⁾. Es erschien uns nun interessant, einmal die Eigenschaften von Isomeren miteinander zu vergleichen, und dabei war es wichtig, eine geeignete Auswahl zu treffen. Wie

¹⁾ S. vorangehende Mitteil. und die dort angegebene Literatur.