

- 1.10-Diphenyl-decandiol-(1.10): Weiße Nadeln aus Alkohol-Wasser, Schmp. 72°. 23.07 mg Sbst.: 68.28 mg CO<sub>2</sub>, 19.44 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>. 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 CO<sub>2</sub>, 12.84 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>. Ber. C 90.97, H 9.03. Gef. C 90.81, H 8.90.
- 1.10-Diphenyl-decan: Sdp.<sub>0.03</sub> 169—170°, Schmp. 17.5°. d<sub>4</sub><sup>30</sup> 0.9232, d<sub>4</sub><sup>10</sup> 0.9180, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5282. 24.03 mg Sbst.: 79.25 mg CO<sub>2</sub>, 22.25 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>. Ber. C 89.72, H 10.28. Gef. C 89.95, H 10.36.
- 1.10-Dicyclohexyl-decan: Sdp.<sub>0.3</sub> 158°, Schmp. 33.5—34.5°. n<sub>D</sub><sup>30</sup> 1.4724, d<sub>4</sub><sup>50</sup> 0.8458, d<sub>4</sub><sup>30</sup> 0.8389. 22.90 mg Sbst.: 72.35 mg CO<sub>2</sub>, 27.73 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>. 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 CO<sub>2</sub>, 12.30 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>. 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 CO<sub>2</sub>, 27.54 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>. 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 CO<sub>2</sub>, 19.53 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>. 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 CO<sub>2</sub>, 22.65 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>. Ber. C 88.59, H 11.41. Gef. C 88.45, C 11.58.

## Viscosität in est.

	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.

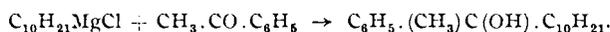
[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 23. Mai 1942.)

Wir haben uns bisher mit der Synthese und Untersuchung einer Anzahl homologer Reihen von Kohlenwasserstoffen befaßt<sup>1)</sup>. Es erschien uns nun interessant, einmal die Eigenschaften von Isomeren miteinander zu vergleichen, und dabei war es wichtig, eine geeignete Auswahl zu treffen. Wie

<sup>1)</sup> S. vorangehende Mitteil. und die dort angegebene Literatur.

wir schon feststellen konnten und wie auch allgemein bekannt ist, ist das Vorhandensein eines aromatischen Ringes in einem Kohlenwasserstoffmolekül von ganz grundsätzlicher Bedeutung für seine Viscositäts-Eigenschaften. Wir haben daher eine Reihe von Isomeren ausgewählt, bei der die Isomerie durch eine Wanderung des Ringes an der Kette bedingt ist. Das ist auch deshalb vorteilhaft, weil die Synthese solcher Körper ziemlich eindeutig ist und Umlagerungen während der Synthese so gut wie ausgeschlossen sind. Es ist bei der Unmöglichkeit, diese isomeren Verbindungen voneinander völlig zu trennen, von höchstem Wert, eine Synthese zu finden, bei der eine nachträgliche Umlagerung nicht stattfinden kann. Die Stoffe wurden nach Grignard aus den *n*-Alkyl-magnesiumchloriden und Phenylalkyl-ketonen dargestellt, und zwar so, daß die Summe der C-Atome der beiden geraden Ketten immer zwölf ergab. Zum Beispiel:



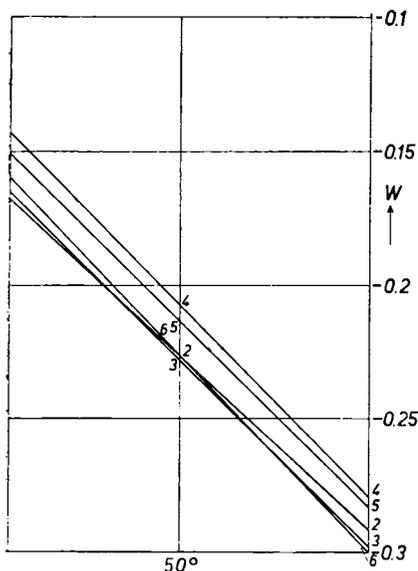
Die Alkohole konnten nicht isoliert werden, da sie schon beim Destillieren im Vakuum Wasser abspalten und nicht zum Krystallisieren zu bringen sind. Es wurden gleich die ungesättigten Verbindungen dargestellt. Das Wasser wird mit  $\text{KHSO}_4$  bei 120—160° abgespalten. Es ist natürlich möglich und auch wahrscheinlich, daß bei der Wasserabspaltung zwei Isomere entstehen, je nachdem, ob die Abspaltung nach Richtung der kürzeren oder längeren Kette stattfindet. Auf eine Trennung dieser Isomeren wurde jedoch verzichtet. Diese dürfte auch kaum durchführbar sein. Wir haben daher auch keine Angaben für die Stellung der Doppelbindung gemacht. Bei der Hydrierung zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen entstehen auf jeden Fall einheitliche Produkte.

Die Hydrierung wurde mit Palladium auf Bariumsulfat als Katalysator durchgeführt. Dieser Katalysator hydriert nur olefinische Doppelbindungen und greift den Ring nicht an.

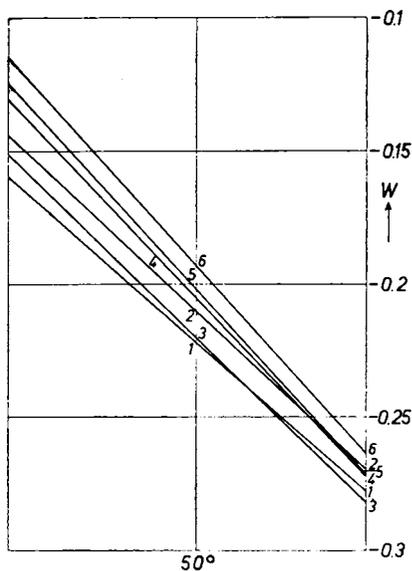
Die Daten für die Dichten und Refraktionen lassen bei den dargestellten Verbindungen keine wesentlichen Unterschiede erkennen. Sie sind für die Dodecane der Größenordnung nach ziemlich gleich, und die Änderung der Dichte mit der Temperatur ist bei allen ungefähr dieselbe. Die Dodecene verhalten sich ähnlich, nur liegen ihre Werte im ganzen etwas höher als die der Dodecane. Auch die Siedepunkte liegen für alle Stoffe sehr nahe beisammen, wenn man sie auf Normaldruck umrechnet. Dagegen lassen sich ganz deutliche Unterschiede in der Viscositäts-Temperatur-Abhängigkeit feststellen, die in den konstitutionellen Verschiedenheiten bedingt sein müssen und deutliche Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen.

Je weiter der Ring nach der Mitte der Kette wandert, desto steiler wird der Abfall der Viscositätskurven und damit auch der der Viscositätsgeraden nach Ubbelohde-Walther.

In den folgenden Abbildungen zeigen wir den Verlauf der Viscositätsgeraden. Der Maßstab ist gegenüber dem Viscositäts-Blatt sehr stark vergrößert, um die Unterschiede herauszustellen; denn am normalen Viscositätsblatt liegen die Geraden sehr nahe beisammen. Man sieht deutlich den steileren Verlauf der Geraden, je weiter der Ring sich verschiebt. Man kann es auch so auffassen, daß aus einer langen geraden Kette allmählich eine verzweigte wird, und es liegt bei dem vorliegenden Effekt die Auffassung nahe, daß sich eine verzweigte Kette nicht mit der Gesamtzahl ihrer C-Atome



Abbild. 1. Viscositäts-Temperatur-Geraden der Phenyldodecene nach Ubbelohde-Walther. Die Zahlen auf den Geraden geben die Stellung der Phenylgruppe an.



Abbild. 2. Viscositäts-Temperatur-Geraden der Phenyldodecane nach Ubbelohde-Walther. Die Zahlen auf den Geraden geben die Stellung der Phenylgruppe an.

in dem Viscositätsverlauf auswirkt, sondern sich so verhält, als ob zwei entsprechend kürzere Ketten vorhanden wären. In diesem Zusammenhang wäre es interessant, *p*-disubstituierte Benzolringe mit verschiedenen langen Seitenketten zu untersuchen. Jedenfalls ist bei unseren Verbindungen die Ansicht abzulehnen, daß die Summe der Seitenketten für den Viscositäts-Temperatur-Verlauf eines Kohlenwasserstoffes maßgebend ist. Merkwürdig ist, daß das 5-Phenyl-dodecen den steilsten Verlauf, das 4-Phenyl-dodecen die höchste Absolutviscosität zeigen. Da 4 über 5 und 2 über 3 liegen, wäre bei 6 eine besondere Erhöhung zu erwarten gewesen. Doch ist zu bedenken, daß der Unterschied zwischen den höchsten und den niedrigsten Werten bei 50° nur 0.26 cst beträgt, also sehr klein ist. Die Unregelmäßigkeiten dürften durch die Mischung der beiden isomeren Olefine bedingt sein. Wir haben, um das anschaulich zu machen, die Winkel angegeben, die die Viscositätsgeraden mit der Horizontalen einschließen. In dem besprochenen engen Viscositätsbereich ist ein Vergleich der Winkel durchaus zulässig. Um zu zeigen, daß wir es mit einem realen Effekt zu tun haben, der seinen Ursprung nicht in der logarithmischen Darstellungsweise des Ubbelohde-Blattes hat, haben wir den Viscositätsabfall zwischen 20° und 50° in Prozenten ausgedrückt. Diese Zahlen sind in der letzten Spalte der Viscositätstafel angegeben.

Bei den Dodecanen ist die Reihenfolge der Isomeren beim Viscositätsverlauf fast ganz genau eingehalten. Das 6-Phenyl-dodecan zeigt sowohl die höchste Absolutviscosität als auch den steilsten Verlauf. Wir haben hier auch noch aus einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> das 1-Phenyl-dodecan eingefügt.

<sup>2)</sup> A. W. Schmidt, G. Hopp u. V. Schoeller, B. 72, 1893 [1939].

Den Versuchsergebnissen kann also einwandfrei entnommen werden, daß lange gerade Ketten das Viscositätsverhalten einer Verbindung weit günstiger beeinflussen als verzweigte. Auch zeigt sich hier erneut, daß das Viscositäts-Temperatur-Verhalten auf kleine Konstitutionsänderungen weit empfindlicher reagiert als die anderen physikalischen Daten.

### 1) Isomere Phenyl-dodecene.

2-Phenyl-dodecen: Aus Decylchlorid und Acetophenon. Sdp.<sub>0,8</sub> 125°.  $n_D^{20}$  1.5035,  $d_4^{20}$  0.8761,  $d_4^{30}$  0.8692.

25.48 mg Sbst.: 82.70 mg CO<sub>2</sub>, 26.20 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>. Ber. C 88.44, H 11.56. Gef. C 88.52, H 11.50.

3-Phenyl-dodecen: Aus Nonylbromid und Propiophenon. Sdp.<sub>2,0</sub> 145—146°.  $n_D^{20}$  1.5001,  $d_4^{20}$  0.8712,  $d_4^{30}$  0.8640.

21.80 mg Sbst.: 70.57 mg CO<sub>2</sub>, 22.53 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>. Ber. C 88.44, H 11.56. Gef. C 88.29, H 11.57.

4-Phenyl-dodecen: Aus Oktylchlorid und Butyrophenon. Sdp.<sub>0,8</sub> 118—120°.  $n_D^{20}$  1.5025,  $d_4^{20}$  0.8726,  $d_4^{30}$  0.8662.

24.35 mg Sbst.: 79.12 mg CO<sub>2</sub>, 25.33 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>. Ber. C 88.44, H 11.56. Gef. C 88.62, H 11.64.

5-Phenyl-dodecen: Aus Heptylbromid und Valerophenon. Sdp.<sub>1,0</sub> 131—132°.  $n_D^{20}$  1.5027,  $d_4^{20}$  0.8755,  $d_4^{30}$  0.8680.

16.60 mg Sbst.: 53.92 mg CO<sub>2</sub>, 17.09 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>. Ber. C 88.44, H 11.56. Gef. C 88.57, H 11.51.

6-Phenyl-dodecen: Aus Hexylchlorid und Caprophenon. Sdp.<sub>1,0</sub> 127°.  $n_D^{20}$  1.5055,  $d_4^{20}$  0.8718,  $d_4^{30}$  0.8846.

17.71 mg Sbst.: 57.45 mg CO<sub>2</sub>, 18.11 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>. Ber. C 88.44, H 11.56. Gef. C 88.47, H 11.44.

### 2) Isomere Phenyl-dodecane.

2-Phenyl-dodecan: Sdp.<sub>1,8</sub> 143°.  $n_D^{20}$  1.4849,  $d_4^{20}$  0.8488,  $d_4^{40}$  0.8402.

16.67 mg Sbst.: 53.50 mg CO<sub>2</sub>, 18.47 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>. Ber. C 87.72, H 12.28. Gef. C 87.53, H 12.40.

3-Phenyl-dodecan: Sdp.<sub>0,8</sub> 127°.  $n_D^{20}$  1.4829,  $d_4^{20}$  0.8466,  $d_4^{40}$  0.8376.

16.77 mg Sbst.: 53.93 mg CO<sub>2</sub>, 18.77 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>. Ber. C 87.72, H 12.28. Gef. C 87.71, H 12.52.

4-Phenyl-dodecan: Sdp.<sub>0,6</sub> 140—142°.  $n_D^{20}$  1.4850,  $d_4^{20}$  0.8489,  $d_4^{40}$  0.8407.

28.82 mg Sbst.: 92.54 mg CO<sub>2</sub>, 31.90 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>. Ber. C 87.72, H 12.28. Gef. C 87.57, H 12.39.

5-Phenyl-dodecan: Sdp.<sub>0,4</sub> 113°.  $n_D^{20}$  1.4850,  $d_4^{20}$  0.8485,  $d_4^{40}$  0.8406.

26.44 mg Sbst.: 84.98 mg CO<sub>2</sub>, 29.03 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>. Ber. C 87.72, H 12.28. Gef. C 87.66, H 12.29.

6-Phenyl-dodecan: Sdp.<sub>0,4</sub> 108°.  $n_D^{20}$  1.4852,  $d_4^{20}$  0.8477,  $d_4^{40}$  0.8392.

18.43 mg Sbst.: 59.32 mg CO<sub>2</sub>, 20.01 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>. Ber. C 87.72, H 12.28. Gef. C 87.78, H 12.15.

Tafel 1.  
Viscositäten in est.

	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	Winkel	% Abnahme 20—50°
2-Phenyl-dodecen	6.35	4.80	3.84	3.12	2.59	2.19	1.88	43.2°	50.9
3-Phenyl-dodecen	6.57	4.92	3.88	3.11	2.56	2.16	1.85	44.2°	52.7
4-Phenyl-dodecen	7.52	5.54	4.25	3.37	2.73	2.28	1.94	45°	55.2
5-Phenyl-dodecen	7.40	5.41	4.12	3.27	2.67	2.22	1.87	46.2°	55.8
6-Phenyl-dodecen	7.00	5.20	3.96	3.12	2.54	2.12	1.79	46°	55.5
1-Phenyl-dodecan	6.29	4.84	3.89	3.19	2.67	2.29	1.97	41.5°	49.3
2-Phenyl-dodecan	6.88	5.23	4.09	3.33	2.74	2.31	1.97	42.8°	51.5
3-Phenyl-dodecan	6.43	5.04	3.99	3.19	2.63	2.19	1.86	43.5°	50.4
4-Phenyl-dodecan	7.82	5.75	4.31	3.40	2.72	2.27	1.91	46.2°	56.5
5-Phenyl-dodecan	8.45	6.00	4.48	3.44	2.75	2.25	1.90	47.2°	59.4
6-Phenyl-dodecan	8.80	6.21	4.62	3.57	2.85	2.31	1.97	47.5°	59.5

Tafel 2.

	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$d_4^{30}$	Sdp.
2-Phenyl-dodecen	1.5035	0.8761	0.8692	125°/0.8 mm
3-Phenyl-dodecen	1.5001	0.8712	0.8640	145—146°/2.0 mm
4-Phenyl-dodecen	1.5026	0.8726	0.8662	118—120°/0.8 mm
5-Phenyl-dodecen	1.5027	0.8755	0.8680	131—132°/1.0 mm
6-Phenyl-dodecen	1.5055	0.8718	0.8846	127°/1.0 mm
1-Phenyl-dodecan	1.4822	0.8564	0.8502	183—185°/12 mm
	$n_D^{20}$	$d_4^{30}$	$d_4^{40}$	
2-Phenyl-dodecan	1.4849	0.8488	0.8402	143°/1.8 mm
3-Phenyl-dodecan	1.4828	0.8465	0.8376	127°/0.8 mm
4-Phenyl-dodecan	1.4850	0.8489	0.8407	140—142°/0.6 mm
5-Phenyl-dodecan	1.4852	0.8485	0.8406	113°/0.4 mm
6-Phenyl-dodecan	1.4852	0.8477	0.8392	123°/0.8 mm

## 121. Theodor Lennartz: Über einige höhere ungesättigte Thiole und ihre Derivate.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Forschungsinstituts für Chemotherapie, Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 14. Mai 1942.)

Da Chaulmoogryl- und Oleylrhodanid bei Rattenlepra therapeutisch gut wirksam sind<sup>1)</sup>, aber bei der Anwendung als störende Nebenerscheinung die den höheren Rhodaniden eigene lokale Reizwirkung entfalten, schien es angezeigt, Derivate dieser Reihe zu synthetisieren, um besser verträgliche Stoffe aufzufinden und womöglich auch die Wirksamkeit zu steigern. Dabei hat der Vergleich der therapeutischen Wirksamkeit mit der chemischen Struktur am bisher vorliegenden Material in Versuchen verschiedener Richtung ergeben, daß es im Rhodanid-Molekül offenbar die Gruppierung RS ist (wobei R einen höheren ungesättigten Alkylrest, vor allem Chaulmoogryl, Hydnocarpyl oder Oleyl bedeutet), auf welcher der therapeutische Effekt bei Rattenlepra beruht<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Th. Wagner-Jauregg, Arbeiten aus d. staatl. Institut f. exper. Therapie usw., Frankfurt a. M., Heft **39** [1940]; R. Kudicke, Med. Welt **14**, 30 [1940].

<sup>2)</sup> Th. Wagner-Jauregg, Die Chemie **55**, 195 [1942].