

KONFORMATION UND PHYSIKALISCHE DATEN VON ALKANEN UND CYCLANEN-II

EINFACH UND ZWEIFACH VERZWEIGTE ALKANE

G. MANN, M. MÜHLSTÄDT, J. BRABAND und E. DÖRING

Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig

(Received in Germany 29 November 1966; accepted for publication 12 December 1966)

Zusammenfassung—Für die einfach und zweifach verzweigten Alkane im Bereich C_6 bis C_{13} wurde die mittlere Zahl der gauche-Anordnungen im Molekül (Z_g) berechnet. Brechungsindizes und Dichten aller Kohlenwasserstoffe stehen in linearem Zusammenhang zu den Z_g -Werten und lassen sich aus den Daten der n-Alkane unmittelbar ableiten. Die berechneten Daten wurden an 44 gas-chromatographisch rein erhaltenen Substanzen und ca. 50 in der Literatur beschriebenen Verbindungen überprüft. Die theoretischen Werte liegen sämtlich innerhalb der Fehlergrenze der experimentellen Werte, wodurch der direkte quantitative Zusammenhang von Molvolumen und Konformation bestätigt wird. Gleichzeitig kann gezeigt werden, dass die Abtufungen der gas-chromatographischen Retentionsindizes und der Siedepunkte nicht denselben Gesetzmässigkeiten folgen.

Abstract—The average number of gauche-arrangements in the molecule (Z_g) was calculated for single and double branched alkanes in the range C_6 to C_{13} . Refractive indices and densities of all hydrocarbons are in linear relationship with the Z_g -values and can be deduced immediately from the data of n-alkanes. The calculated data were examined for 44 substances which were obtained pure by gas-chromatography and for ca. 50 compounds which are recorded in the literature. All theoretic values are within the margin of error of the experimental values, whereby the direct quantitative connection of mole volume and conformation is confirmed. At the same time, it is demonstrated, that the graduation of the gas-chromatographic retention indices and the b.p.s do not follow the same regularities.

AM BEISPIEL der Octane wurde gezeigt, dass zwischen der mittleren Zahl der gauche-Anordnungen im Alkan-Molekül (Z_g) und Dichten, Brechungsindizes und Verbrennungswärmen lineare Beziehungen bestehen.¹ Die Z_g -Werte beliebiger Alkane

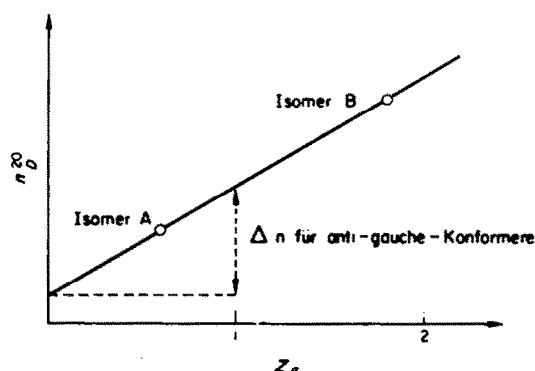


Abb 1. Bestimmung der hypothetischen physikalischen Daten von anti-gauche-Konformeren (Beispiel n_D^{20}).

¹ G. Mann, *Tetrahedron* 23, 2475 (1967).

können leicht berechnet werden. Aus den experimentell bestimmten physikalischen Daten von wenigstens zwei Isomeren lassen sich die Steigungen

$$\frac{\Delta n}{\Delta Z_g}, \quad \frac{\Delta d}{\Delta Z_g}, \quad \frac{\Delta H}{\Delta Z_g}$$

der linearen Funktionen bestimmen, die gleichzeitig die Differenzen in den physikalischen Daten von anti-gauche-Konformeren angeben (Abb. 1).

Mit den so erhaltenen Gleichungen lassen sich Dichten, Brechungsindices und Verbrennungswärmen beliebiger anderer Isomeren bestimmen. Die n_D^{20}/Z_g - und d_4^{20}/Z_g -Funktionen für Alkane im Bereich C_6 bis C_{13} werden im folgenden aus den zur Verfügung stehenden experimentellen Werten ermittelt. Dazu wurden zahlreiche Kohlenwasserstoffe synthetisiert und nach gaschromatographischer Prüfung der Reinheit ihre Dichten und Brechungsindices bestimmt. Für einen Teil dieser Verbindungen und eine Reihe weiterer Substanzen wurden ferner in der Literatur angeführte zuverlässige Daten ausgewertet. Alle Brechungsindices und Dichten bestätigen die linearen Beziehungen. Es ist deshalb möglich, auch für alle bisher noch nicht beschriebenen Isomeren die Brechungsindices und Dichten anzugeben.

In der folgenden Tabelle sind die einfach und zweifach verzweigten Alkane von C_6 bis C_{13} zusammengestellt. (Von den Alkanen mit 2 tertiären C-Atomen wurden nur die methylverzweigten Verbindungen aufgenommen.) In der ersten Spalte ist der berechnete Z_g -Wert angegeben.¹ Es folgen die aus den linearen Gleichungen abgeleiteten theoretischen Werte für n_D^{20} (bzw. d_4^{20}), die, soweit experimentelle Werte in der Literatur beschrieben sind, mit diesen sehr gut übereinstimmen.² Die mittlere Abweichung von 106 experimentell untersuchten Alkanen beträgt beim Brechungsindex ± 0.0002 und bei der Dichte ± 0.0004 .

Die experimentellen Daten lassen folgende Schlussfolgerungen zu:

1. Brechungsindices und Dichten aller gesättigten Kohlenwasserstoffe sind von der Zahl der gauche-Anordnungen im Molekül linear abhängig.
2. Die Steigung der linearen Funktionen beträgt immer

$$\frac{\Delta n_D^{20}}{\Delta Z_g} = \frac{0.436}{M} \quad (1)$$

bzw.

$$\frac{\Delta d_4^{20}}{\Delta Z_g} = \frac{0.998}{M} \quad (2)$$

(M = Molekulargewicht).

Das bedeutet, dass Δn bzw. Δd für anti-gauche-Konformere bei isomeren Kohlenwasserstoffen identisch und bei Kohlenwasserstoffen verschiedener C-Zahl umgekehrt proportional dem Molekulargewicht ist.

3. Die physikalischen Daten isomerer Kohlenwasserstoffe verschiedenen Verzweigungsgrades liegen auf Parallelen, die den Gleichungen (1) bzw. (2) genügen.

² Die Abkürzung e in der Tabelle 1 bedeutet, dass der theoretische Wert durch experimentelle Daten (Literaturangaben und eigene Messungen) bestätigt wurde. Die übrigen Verbindungen sind bisher nicht beschrieben worden.

TABELLE I

Verbind. ³	Z _p	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Verbind. ³	Z _p	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
2M-5	1.31	1.3715	0.6532 e	27M-8	2.90	1.4081	0.7231 e
3M-5	2.29	1.3765	0.6645 e	36M-8	4.65	1.4134	0.7354 e
22M-4	2.00	1.3688	0.6492 e				
23M-4	2.38	1.3750	0.6616 e	2M-10	2.82	1.4154	0.7369 e
				3M-10	3.68	1.4179	0.7424 e
2M-6	1.64	1.3849	0.6789 e	4M-10	3.56	1.4175	0.7417 e
3M-6	2.47	1.3886	0.6872 e	5M-10	3.59	1.4176	0.7419 e
3Ä-5	3.58	1.3934	0.6983 e	3Ä-9	4.67	1.4206	0.7488 e
22M-5	2.00	1.3822	0.6737 e	4Ä-9	4.54	1.4203	0.7480 e
33M-5	4.00	1.3909	0.6936 e	5Ä-9	4.57	1.4204	0.7482 e
23M-5	3.55	1.3920	0.6952 e	4P-8	4.41	1.4199	0.7471 e
24M-5	2.00	1.3815	0.6726 e	22M-9	3.25	1.4152	0.7360 e
				33M-9	4.96	1.4200	0.7469 e
2M-8	2.22	1.4032	0.7136 e	3M-3Ä-8	6.66	1.4248	0.7578 e
3M-8	3.08	1.4062	0.7204 e	33Ä-7	8.38	1.4296	0.7688 e
4M-8	2.97	1.4058	0.7196 e	44M-9	4.66	1.4192	0.7450 e
3Ä-7	4.08	1.4096	0.7281 e	4M-4Ä-8	6.38	1.4240	0.7560 e
4Ä-7	3.93	1.4091	0.7270 e	4M-4P-7	6.00	1.4229	0.7536 e
22M-7	2.66	1.4024	0.7117 e	44Ä-7	8.00	1.4285	0.7464 e
33M-7	4.38	1.4082	0.7252 e	55M-9	4.75	1.4194	0.7456 e
3M-3Ä-6	6.00	1.4138	0.7378 e	23M-9	4.65	1.4203	0.7475 e
33Ä-5	8.00	1.4206	0.7533 e	34M-9	5.49	1.4226	0.7529 e
44M-7	4.00	1.4070	0.7223 e	45M-9	5.40	1.4224	0.7523 e
23M-7	4.06	1.4088	0.7265 e	24M-9	4.00	1.4154	0.7376 e
34M-7	4.88	1.4116	0.7329 e	35M-9	4.94	1.4180	0.7436 e
24M-7	3.38	1.4031	0.7143 e	46M-9	4.76	1.4175	0.7424 e
35M-7	4.47	1.4068	0.7228 e	25M-9	4.00	1.4160	0.7388 e
25M-7	3.50	1.4042	0.7167 e	26M-9	3.94	1.4158	0.7384 e
26M-7	2.59	1.4011	0.7096 e	27M-9	4.06	1.4161	0.7392 e
				28M-9	3.19	1.4137	0.7337 e
2M-9	2.52	1.4099	0.7266 e	36M-9	4.82	1.4182	0.7441 e
3M-9	3.38	1.4126	0.7326 e	37M-9	4.90	1.4185	0.7446 e
4M-9	3.26	1.4122	0.7318 e				
5M-9	3.29	1.4123	0.7320 e	2M-11	3.12	1.4200	0.7457 e
3Ä-8	4.37	1.4156	0.7396 e	3M-11	3.97	1.4222	0.7508 e
4Ä-8	4.25	1.4153	0.7388 e	4M-11	3.86	1.4219	0.7501 e
4P-7	4.09	1.4148	0.7376 e	5M-11	3.88	1.4220	0.7502 e
22M-8	2.96	1.4095	0.7256 e	6M-11	3.88	1.4220	0.7502 e
33M-8	4.66	1.4147	0.7376 e	3Ä-10	4.96	1.4247	0.7566 e
3M-3Ä-7	6.38	1.4200	0.7496 e	4Ä-10	4.84	1.4244	0.7559 e
33Ä-6	8.00	1.4249	0.7610 e	5Ä-10	4.87	1.4245	0.7560 e
44M-8	4.38	1.4138	0.7356 e	4P-9	4.70	1.4241	0.7550 e
4M-4Ä-7	6.00	1.4188	0.7470 e	5P-9	4.74	1.4242	0.7552 e
23M-8	4.35	1.4153	0.7382 e	22M-10	3.55	1.4198	0.7448 e
34M-8	5.20	1.4179	0.7441 e	33M-10	5.25	1.4242	0.7548 e
45M-8	5.07	1.4175	0.7433 e	3M-3Ä-9	6.96	1.4286	0.7648 e
24M-8	3.71	1.4099	0.7273 e	33Ä-8	8.66	1.4329	0.7748 e
35M-8	4.61	1.4127	0.7337 e	44M-10	4.96	1.4235	0.7532 e
25M-8	3.67	1.4104	0.7284 e	4M-4Ä-9	6.66	1.4278	0.7632 e
26M-8	3.74	1.4107	0.7290 e	4M-4P-8	6.38	1.4271	0.7617 e

³ Nomenklatur nach J. R. Platt, *J. Phys. Chem.* **56**, 328 (1952).

TABELLE 1—Fortsetzung

Verbind. ³	Z _e	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Verbind. ³	Z _e	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
44Ä-8	8.38	1.4322	0.7732	33M-11	5.55	1.4280	0.7621 e
4Ä-4P-7	8.00	1.4312	0.7710 e	3M-3Ä-10	7.25	1.4321	0.7714
55M-10	5.04	1.4237	0.7536	33Ä-9	8.96	1.4362	0.7807 e
5M-5Ä-9	6.75	1.4280	0.7636 e	44M-11	5.25	1.4273	0.7605
23M-10	4.95	1.4245	0.7555 e	4M-4Ä-10	6.96	1.4314	0.7698
34M-10	5.79	1.4267	0.7604	4M-4P-9	6.66	1.4307	0.7682
45M-10	5.69	1.4264	0.7598	44Ä-9	8.66	1.4354	0.7790
56M-10	5.72	1.4265	0.7600	4Ä-4P-8	8.38	1.4348	0.7775
24M-10	4.30	1.4200	0.7464 e	44P-7	8.00	1.4339	0.7755
35M-10	5.23	1.4223	0.7518	55M-11	5.33	1.4275	0.7609 e
46M-10	5.09	1.4220	0.7510	5M-5Ä-10	7.04	1.4316	0.7702 e
25M-10	4.29	1.4205	0.7474 e	5M-5P-9	6.75	1.4309	0.7687
26M-10	4.26	1.4204	0.7472	55Ä-9	8.75	1.4356	0.7795
27M-10	4.24	1.4203	0.7471	66M-11	5.32	1.4275	0.7609
28M-10	4.35	1.4206	0.7478	23M-11	5.25	1.4283	0.7626 e
29M-10	3.49	1.4184	0.7428	34M-11	6.08	1.4303	0.7672
36M-10	5.16	1.4227	0.7526	45M-11	5.98	1.4300	0.7666
37M-10	5.09	1.4225	0.7522	56M-11	6.01	1.4301	0.7668
38M-10	5.21	1.4228	0.7528	24M-11	4.59	1.4240	0.7542 e
47M-10	5.01	1.4223	0.7517 e	35M-11	5.53	1.4263	0.7593
				46M-11	5.38	1.4259	0.7585
2M-12	3.41	1.4241	0.7536 e	57M-11	5.42	1.4260	0.7587
3M-12	4.27	1.4261	0.7583 e	25M-11	4.59	1.4245	0.7552 e
4M-12	4.15	1.4258	0.7577 e	26M-11	4.55	1.4244	0.7550
5M-12	4.18	1.4259	0.7578 e	27M-11	4.56	1.4244	0.7550
6M-12	4.17	1.4259	0.7578 e	28M-11	4.54	1.4244	0.7549
3Ä-11	5.26	1.4285	0.7637 e	29M-11	4.65	1.4247	0.7555
4Ä-11	5.13	1.4282	0.7630	210M-11	3.78	1.4226	0.7508
5Ä-11	5.15	1.4283	0.7631	36M-11	5.44	1.4265	0.7598
6Ä-11	5.15	1.4283	0.7631 e	37M-11	5.41	1.4265	0.7597
4P-10	5.00	1.4279	0.7623 e	38M-11	5.39	1.4264	0.7596
5P-10	5.03	1.4280	0.7624	39M-11	5.52	1.4267	0.7603
5B-9	5.06	1.4280	0.7625	47M-11	5.33	1.4263	0.7593
22M-11	3.85	1.4240	0.7528 e	48M-11	5.28	1.4262	0.7590

Die Verschiebung der Geraden beträgt bei einer zusätzlichen Verzweigung

für den Brechungsindex: $\Delta Z_e = 1.00$

für die Dichte : $\Delta Z_e = 0.88$.

Das bedeutet, dass die Einführung eines tertiären C-Atoms in das Alkan-Molekül auf Brechung und Dichte einen konstanten Effekt ausübt. Der Effekt entspricht zahlenmäßig dem von 1.00 (bzw. 0.88) gauche-Anordnungen.

4. Für zweifach verzweigte Kohlenwasserstoffe sind bei unterschiedlicher Lage die Verzweigungen zueinander Inkremente zu berücksichtigen, die ein Ausdruck dafür sind, dass 1.1-Verzweigungen eine relativ günstige, 1.2-Verzweigungen eine sehr günstige und 1.3-Verzweigungen eine ungünstige Raumfüllung der Moleküle bewirken (Tabelle 2). Die Änderung der Inkremente mit der C-Zahl zeigt, dass es sich hierbei im Gegensatz zu den konstanten gauche-Effekten offenbar um Effekte

der "Sperrigkeit" der Moleküle, also um Effekte der zwischenmolekularen Packung handelt, die hier lediglich formal in ΔZ_g -Werten ausgedrückt werden.

TABELLE 2. Z_g -INKREMENTE FÜR ZWEIFACH VERZWEIGTE ALKANE

	1-1-Verzweigung		1-2-Verzweigung (Dimethyl-)		1-3-Verzweigung (Dimethyl-)		1-4-und höher
	<i>n</i>	<i>d</i>	<i>n</i>	<i>d</i>	<i>n</i>	<i>d</i>	<i>n, d</i>
C ₆	-0.24	-0.15	+0.60	+0.53	—	—	—
C ₇	0.00	0.00	+0.70	+0.60	-0.16	-0.11	—
C ₈	+0.20	+0.14	+0.75	+0.64	-0.20	-0.16	0.0
C ₉	+0.3	+0.2	+0.8	+0.7	-0.2	-0.2	0.0
C ₁₀	+0.4	+0.3	+0.9	+0.7	-0.2	-0.2	0.0
C ₁₁	+0.5	+0.3	+0.9	+0.7	-0.2	-0.2	0.0
C ₁₂	+0.5	+0.3	+0.9	+0.7	-0.2	-0.2	0.0
C ₁₃	+0.5	+0.3	+0.9	+0.7	-0.2	-0.2	0.0

Die gefundenen Regelmässigkeiten gestatten sowohl praktische Anwendungen wie theoretische Schlussfolgerungen.

Unter Benutzung der linearen Funktionen lassen sich ausgehend von den Werten der *n*-Alkane die Grössen n_D^{20} und d_4^{20} für alle einfach und zweifach verzweigten Kohlenwasserstoffe leicht berechnen (Tabelle 1). Es kann gefolgert werden, dass Kohlenwasserstoffe, deren in der Literatur beschriebene Daten von den berechneten

TABELLE 3. DISKREPANZEN BEI THEORETISCH UND EXPERIMENTELL
ERMITTELTEN BRECHUNGSINDICES n_D^{20}

Kohlenwasserstoff	Berechn. nach Z_g	Beschrieb. Wert	Lit.	Neu. gef. Wert	Lit.
3.3-Dimethyloctan	1.4147	1.4165	4	1.4147	d.A.
3.3-Diäthylhexan	1.4249	1.4261	5	1.4251	d.A.
2.6-Dimethyloctan	1.4107	1.4160	6	1.4109	7
2-Methyldecan	1.4154	1.4195	8	1.4152	9
4-Methylundecan	1.4219	1.4231	10	1.4218	9
2.4-Dimethyldecan	1.4200	1.4220	11	1.4201	9
4-Äthyl-4-propylheptan	1.4312	1.4298	12	1.4313	d.A.
2.4-Dimethylundecan	1.4240	1.4265	11	1.4240	9
4-Propyldecan	1.4279	1.4254	13	1.4272	d.A.

⁴ R. E. Marker und T. S. Oakwood, *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 2598 (1938).

⁵ C. R. Kinney und W. L. Spliethoff, *J. Org. Chem.* **14**, 71 (1949).

⁶ B. A. Arbuzov und A. R. Vilchinskaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **57**, 785 (1947).

⁷ Y. R. Naves, *Helv. Chim. Acta* **29**, 1084 (1946).

⁸ S. A. Vartanyan, V. N. Zhamagortsyan und L. G. Grigoryan, *Izv. Akad. Nauk. Arm. SSR, Khim. Nauk* **15**, 139 (1962).

⁹ E. Terres, L. Brinkmann, D. Fischer, D. Hüllstrung, W. Lorz und G. Weisbrod, *Brennstoff-Chemie* **40**, 279 (1959).

¹⁰ A. W. Francis, *Ind. Eng. Chem.* **36**, 256 (1944).

¹¹ A. D. Petrov und V. M. Melekhin, *Zh. Obshch. Khim.* **25**, 1327 (1955).

erheblich abweichen, entweder nicht die angenommene Struktur besitzen oder verunreinigt vorlagen. Einige Beispiele sollen das bestätigen (Tabelle 3).

Andere beschriebene Daten, z. B. 5-5-Diäthylnonan n_D^{20} : 1.4438¹⁴ können mit Sicherheit als unzutreffend erkannt werden. Die Z_g -Gleichung ist also für analytische Zwecke allgemein anwendbar. Die Übereinstimmung von experimentellen und theoretischen Werten ist graphisch im Abb. 2 dargestellt. Es wurden die gemessenen Refraktionsindizes von 114 Kohlenwasserstoffen gegen die berechneten Z_g -Werte aufgetragen. Die eingezeichneten Geraden entsprechen der Gleichung (1).

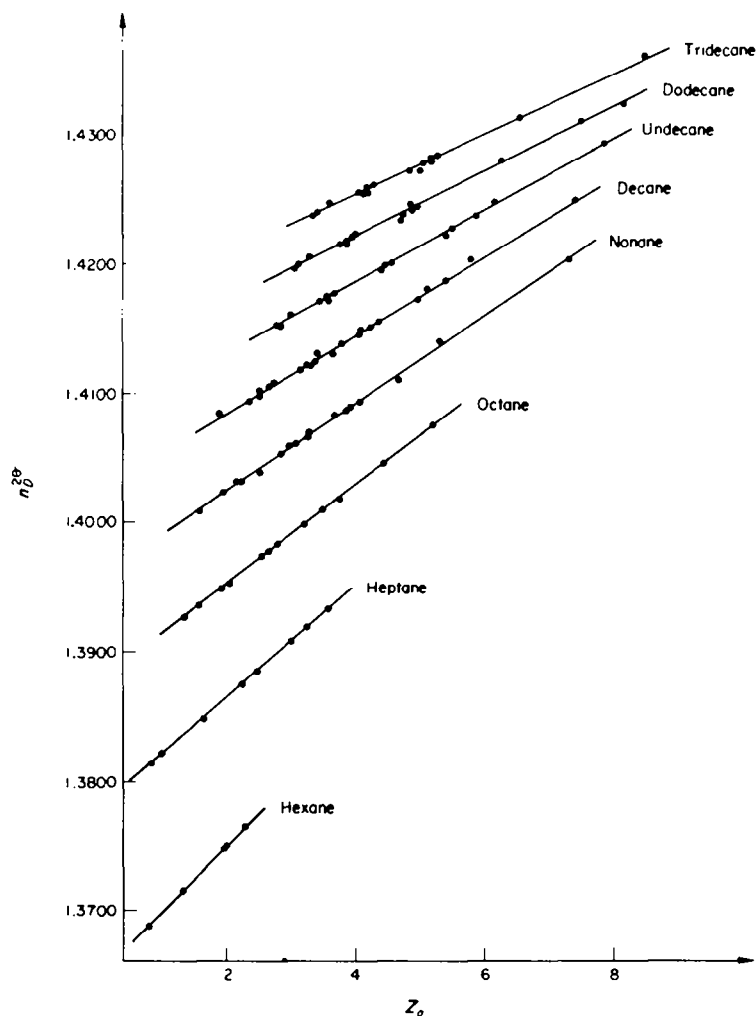


Abb. 2. n_D^{20} -Werte der einfach und zweifach verzweigten Hexane bis Tridecane in Abhängigkeit von Z_g (bezogen auf einfach verzweigte Alkane).

¹² A. D. Petrov und E. A. Chernyshev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **86**, 957 (1952).

¹³ A. D. Petrov und M. V. Vittikh, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk* **238** (1944).

¹⁴ N. Rabjohn, M. J. Latina und L. V. Phillips, *J. Org. Chem.* **21**, 285 (1956).

Wie diese Daten der Alkane beweisen, sind den gauche-Anordnungen im Molekül konstante Effekte hinsichtlich Dichte und Brechung zuzuordnen. Die Konstanz der Effekte zeigt, dass es sich um intramolekulare Wirkungen handelt, die bei allen gauche-Anordnungen im Alkan-Molekül gleich gross sind. Es ist deshalb berechtigt, die möglichen C—C—C-gauche-Anordnungen im Molekül annähernd als identische Strukturelemente zu betrachten, da ein definierter Einfluss auf die "innere Dichte" (bzw. den "inneren Refraktionsindex") des Moleküls ausgeübt wird. Bestätigt wird dieser Sachverhalt durch die Tatsache, dass analoge Beziehungen für Siedepunkte und gas-chromatographische Retentionsindices nicht bestehen. Es ist leicht einzusehen, dass diese Konstanten, anders als Dichte und Brechungsindex nicht in erster Linie von den inneren Wechselwirkungen im Molekül abhängen. In Tabelle 4 sind

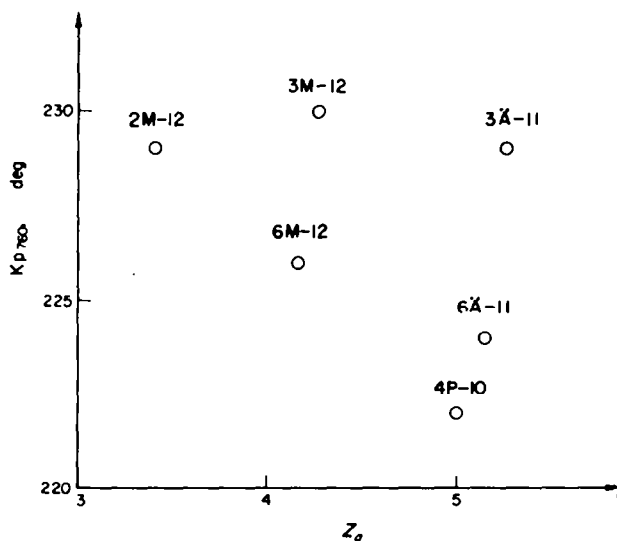
TABELLE 4. SIEDEPUNKTE, GAS-CHROMATOGRAPHISCHE RETENTIONSINDICES, BRECHUNGSINDICES, DICHTEN UND AUSGANGSSUBSTANZEN DER ERHALTENEN KOHLENWASSERSTOFFE

Verbindung	Kp. ₇₆₀	<i>I</i>	n_D^{20}	d_4^{20}	Ausgangssubstanzen
2-Methylpentan	60°	570	1.3715	0.6532	Aceton, n-Propylbromid
3-Methylpentan	63°	583	1.3766	0.6654	Methyläthylketon, Äthylbromid
2,2-Dimethylbutan	50°	535	1.3688	0.6492	Pinakolon
2,3-Dimethylbutan	58°	566	1.3750	0.6616	Dimethylbutadien
2-Methylhexan	90°	667	1.3849	0.6788	Aceton, n-Butylbromid
3-Methylhexan	92°	676	1.3885	0.6871	Methyläthylketon, n-Propylbromid
3-Äthylpentan	94°	687	1.3934	0.6979	Propionsäureäthylester, Äthylbromid
2,2-Dimethylpentan	79°	625	1.3821	0.6736	tert.-Butylbromid, n-Propylbromid
3,3-Dimethylpentan	86°	661	1.3910	0.6936	tert.-Pentylbromid, Äthylbromid
2,3-Dimethylpentan	90°	672	1.3920	0.6952	Methyläthylketon, Isopropylbromid
2,4-Dimethylpentan	81°	629	1.3815	0.6725	Aceton, Isobutylbromid
2-Methyloctan	143°	865	1.4032	0.7134	Aceton, n-Hexylbromid
3-Methyloctan	144°	872	1.4064	0.7208	Methyläthylketon, n-Amylbromid
4-Methyloctan	142°	864	1.4060	0.7199	Methyl-n-propylketon, n-Butylbromid
3-Äthylheptan	143°	869	1.4095	0.7282	Diäthylketon, n-Butylbromid
4-Äthylheptan	142°	862	1.4090	0.7270	Propionsäureäthylester, n-Propylbromid
2,2-Dimethylheptan	133°	818	1.4024	0.7118	tert.-Butylbromid, n-Amylbromid
3,3-Dimethylheptan	137°	844	1.4084	0.7254	tert.-Pentylbromid, n-Butylbromid
4,4-Dimethylheptan	135°	832	1.4071	0.7224	2-Brom-2-methylpentan, n-Propylbromid
4-Methylnonan	165°	961	1.4122	0.7316	Methyl-n-propylketon, n-Amylbromid
3-Äthylloctan	166°	966	1.4156	0.7393	n-Caprinsäureäthylester, Äthylbromid
2,2-Dimethyloctan	155°	916	1.4094	0.7250	tert.-Butylbromid, n-Hexylbromid
3,3-Dimethyloctan	160°	942	1.4147	0.7372	tert.-Pentylbromid, n-Amylbromid
3,3-Diäthylhexan	166°	979	1.4251	0.7612	3-Brom-3-äthylpentan, n-Propylbromid
4,4-Dimethyloctan	157°	925	1.4139	0.7351	2-Brom-2-methylpentan, n-Butylbromid
4-Methyl-4-äthylheptan	159°	946	1.4189	0.7470	3-Brom-3-methylhexan, n-Propylbromid
2-Methyldecan	190°	1065	1.4152	0.7365	Aceton, n-Octylbromid
4-Methyldecan	187°	1060	1.4175	0.7416	Methyl-n-propylketon, n-Hexylbromid
3,3-Diäthylheptan	187°	1071	1.4296	0.7684	3-Brom-3-äthylheptan, n-Butylbromid
4-Methyl-4-äthylloctan	185°	1037	1.4239	0.7565	3-Brom-3-methylhexan, n-Butylbromid

TABELLE 4. (continued).

Verbindung	Kp. ₇₆₀	I	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Ausgangssubstanzen
4-Methyl-4-propylheptan	183°	1022	1.4229	0.7540	4-Brom-4-methylheptan, n-Propylbromid
3-Methylundecan	211°	1173	1.4223	0.7502	Methyläthylketon, n-Octylbromid
2,2-Dimethyldecan	199°	1114	1.4196	0.7446	tert.-Butylbromid, n-Octylbromid
3,3-Diäthyloctan	209°	1167	1.4327	0.7741	3-Brom-3-äthylpentan, n-Amylbromid
4-Äthyl-4-propylheptan	201°	1121	1.4313	0.7710	4-Brom-4-äthylheptan, n-Propylbromid
5-Methyl-5-äthylnonan	200°	1118	1.4282	0.7630	3-Brom-3-methylheptan, n-Butylbromid
2-Methyldodecan	229°	1264	1.4241	0.7539	Aceton, n-Decylbromid
3-Methyldodecan	230°	1273	1.4262	0.7585	Methyläthylketon, n-Nonylbromid
6-Methyldodecan	226°	1247	1.4261	0.7565	Methyl-n-hexylketon, n-Amylbromid
3-Äthylundecan	229°	1265	1.4286	0.7625	Diäthylketon, n-Octylbromid
6-Äthylundecan	224°	1231	1.4281	0.7644	Propionsäureäthylester, n-Amylbromid
4-Propyldecan	222°	1222	1.4272	0.7623	Di-n-propylketon, n-Hexylbromid
2,2-Dimethylundecan	220°	1214	1.4238	0.7526	tert.-Butylbromid, n-Nonylbromid
3,3-Dimethylundecan	224°	1239	1.4280	0.7630	tert.-Pentylbromid, n-Octylbromid

von den in dieser Arbeit dargestellten Kohlenwasserstoffen Siedepunkte und gaschromatographische Retentionsindices angegeben. Die Werte erhärten die bekannte Tatsache, dass bei gesättigten Kohlenwasserstoffen Retentionsindices und Siedepunkte zahlenmässig in Beziehung stehen. Dagegen ist zwischen Z_g -Werten und Siedepunkten keine Abhängigkeit zu beobachten, auch wenn gut vergleichbare Kohlenwasserstoffe, wie einfach verzweigte Isomere herangezogen werden (Abb. 3 und 4).

Abb. 3. Siedepunkte der einfach verzweigten Tridecane in Abhängigkeit von Z_g .

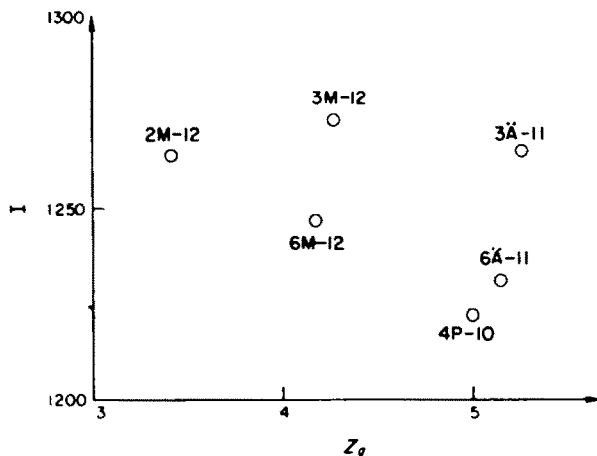


ABB. 4. Gas-chromatographische Retentionsindices der einfach verzweigten Tridecane in Abhängigkeit von Z_g .

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Kohlenwasserstoffe

Sämtliche Kohlenwasserstoffe wurden nach den bereits beschriebenen Methoden¹ dargestellt. Ausgangssubstanzen, Siedepunkte, gas-chromatographische Retentionsindices, Dichten und Brechungsindices sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Die Reinheit der dargestellten Alkane betrug > 99.5%.

Bestimmung der physikalischen Daten

Dichten und Brechungsindices wurden wie bereits beschrieben¹ ermittelt. Die gas-chromatographischen Bestimmungen wurden am GIEDE GCHF 18 ausgeführt, wobei folgende Bedingungen gewählt wurden: Säulentyp: Apiezon L; Säulenlänge 2 m; Trägergas 5–8 l/Std.; Det.: WLD; Zellstrom 200 mA. Die Temperatur betrug bei C_6 -Alkanen 40°, bei C_7 -Alkanen 70°, bei C_8 -Alkanen 110°, bei C_{10} -Alkanen 140°, bei C_{11} -Alkanen 160° und bei C_{12} - und C_{13} -Alkanen 190°.

Anerkennung—Wir danken Frl. H. Meyer und Frau D. Riedel für ihre wertvolle Mitarbeit bei der Darstellung der Kohlenwasserstoffe. Die gas-chromatographischen Analysen wurden von Frau D. Vasicek ausgeführt. Dem VEB Kombinat "Otto Grotewohl" Böhlen gilt unser Dank für die im Rahmen der Vertragsforschung bereitgestellten Mittel.