

BAG No. 3896

13. PREPARATION OF
ALKYLATED CYCLO-
HEXANES

Herstellung hochalkylierter Cyclohexane

Kennwert: "Cyclohexane"

Wehrmachtauftragsnummer: S 4891-5538 (1951/25) IV/43

Sachbearbeiter: Dr. Seibert

Der Zweck der Arbeit ist, hochalkylierte Cyclohexanderivate (mit mindestens 6 Alkylgruppen) herzustellen, ihre Eigenschaften, besonders das Viscositäts - Temperatur - Verhalten zu untersuchen und sie mit ähnlichen Stoffen zu vergleichen. Hierdurch sollen weitere Einblicke in die Zusammenhänge von Konstitution und Viscosität geschaffen werden. Zu diesem Thema liegen mehrere Arbeiten vor, z.B.

- von Mikeska Ind. Engng. Chem. 28, 970 (1936)
- Zorn Z. ang. Ch. 50, 791 (1937)
- A.W. Schmidt B. 72, 1893 (1939) B 73, 359 u. 930 (1940),
 B 74, 1325 u. 258 (1941) B 75, 826 u. 829 (1942)
- u.a.

Auch die Arbeiten über Polymerisation von reinen Olefinen brachten wichtige Erkenntnisse auf diesem Gebiet, z.B. die Arbeit von Koch & Hilberath, "Brennstoff Chemie" 23, 67 (1942).

Aus diesen Arbeiten läßt sich meist der Schluß ziehen, daß zunehmende Verzweigung der Moleküle zu schlechteren Viscositäts-Temperatur-Verhalten aber besserem Kaltverhalten führt. Diese Meinung ist fast allgemein herrschend geworden. Da aber bisher die Zahl der reinen, synthetisch dargestellten und untersuchten Kohlenwasserstoffe noch verhältnismäßig gering ist und vor allem kleinere Konstitutionsunterschiede völlig außer acht gelassen sind, scheint es noch zweifelhaft zu sein, ob diese Meinung immer zu Recht besteht. Hinzu kommt, daß einige Chemiker, die die Arbeiten des Hauptkronzeugen Mikeska nacharbeiten, dessen Ergebnisse nicht immer bestätigen konnten. Darüber hinaus deuten theoretische Überlegungen und praktische Befunde z.B. von Miller (Bull. Soc. chim. Belgique 44, 513 (1935)) darauf hin, daß bestimmte Verzweigungsarten nicht schädlich für das Viscositäts-Temp.-Verhalten, sondern im Gegenteil sehr günstig wirken.

Während bisher gewöhnlich homologe Reihen von Kohlenwasserstoffen untersucht worden sind, sollen in dieser Arbeit Kohlenwasserstoffe von gleichem Molekulargewicht jedoch von verschiedener Konstitution untersucht werden. Besonders interessant scheinen verschiedene Hochalkylierte Cyclohexanderivate zu sein. Ihre Untersuchung wurde bereits von Koch und Steinbrinck ("Brennstoff-Chemie" 19, 277 (1938)) als wünschenswert hingestellt. Es gelang ihnen jedoch nicht, außer dem 1.2.3.4.5.6-Hexamethylcyclohexan und dem Tetraisopropylcyclohexan neue Vertreter dieser Stoffklasse zu synthetisieren.

Mit neuen Methoden soll diese Aufgabe nun in Angriff genommen werden. Beabsichtigt ist die Synthese von:

1.2.3.4.5.6.-Hexamethylcyclohexan

1.1.3.3.5.5 -Hexamethylcyclohexan

2.2-Dimethyl 3 cyclohexyl - butan (Isononhexylcyclohexan)

n-Hexylcyclohexan

1.1.2.3.3.4.5.5.6-Enneamethylcyclohexan und möglichst

auch
von

Dodekamethylcyclohexan

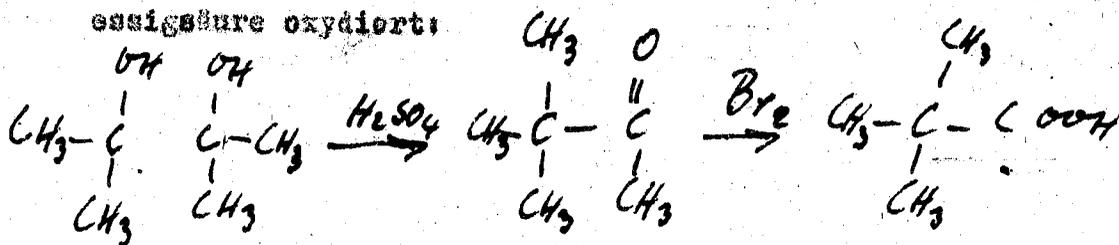
Die Synthese dieser Verbindungen ist schwierig. Es ist vor allem wichtig, reine Ausgangsmaterialien zu gewinnen. Ihre Herstellung wurde durch die bisher geleistete Arbeit bezweckt.

Am wenigsten weit sind die Vorarbeiten zur Synthese des 1.2.3.4.5.6-Hexamethylcyclohexans gediehen. Seine Darstellung wurde bereits in der Literatur beschrieben. (M.K.Djakowa, A.W. Losowoi, P.G. Stepanzowa, C.1937. II 57. A. Dros, A.J. Tulleners und H.J. Waterman, I.Inst. Petrol. Technologists 19, 784 - 799 Sept. 1933). Sie erfolgt durch Hydrierung von Hexamethylbenzol. Die Darstellung des Hexamethylbenzols soll in dieser Arbeit durch Methylierung von Tetramethylbenzol erfolgen, konnte jedoch mangels geeigneter Apparate noch nicht durchgeführt werden.

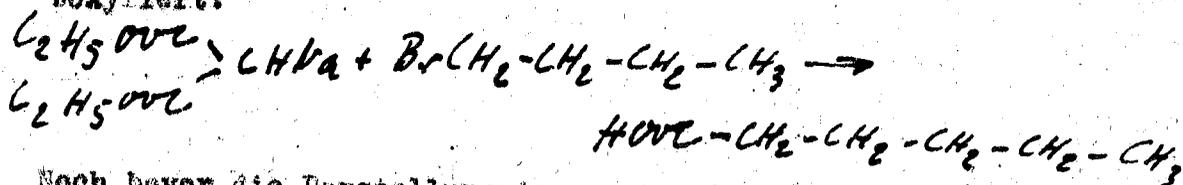
Die Darstellung des 1.1.3.3.5.5-Hexamethylcyclohexans soll durch Reduktion des 1.1.3.3.5.5-Hexamethylcyclohexantrions - 2.4.6 erfolgen. Letzteres wird nach einer Methode von Herzig und Erthal (M 31, 827) aus Phloroglucin und Methyljodid mit wässriger Kalilauge dargestellt. Die bisherigen Versuche bestätigen, daß diese Methode das gewünschte Material in guter

Analysen und Reinheit liefern wird. Verschiedene Versuche, Methylgruppen in das Phloroglucin mit Hilfe von Natriumamid oder Borfluorid - Methyläther einzuführen, scheiterten.

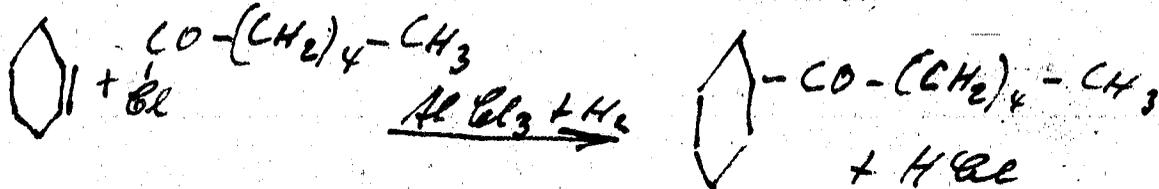
Die Synthese des 2,2-Dimethyl-3-Cyclohexylbutans soll durch Kondensation von Trimethyl-essigsäure mit Cyclohexan bzw. Cyclohexylbromid und anschließende Methylierung versucht werden. Bisher wurde die Darstellung der Trimethyl-essigsäure nach den Angaben der Literatur durchgeführt. Pinakon wurde durch Umlagerung in Pinakolin verwandelt und letzteres mit Brom zu Trimethyl-essigsäure oxidiert:



Zur Darstellung des n-Hexylcyclohexane soll n-Capronsäure mit dem Cyclohexanring verknüpft werden. Da die Reinheit der käuflichen n-Capronsäure nicht feststeht, wurde die Synthese nach der Literatur durchgeführt: Natriummalonester wurde mit n-Butylbromid kondensiert, der Butylmalonester verseift und decarboxyliert:



Noch bevor die Darstellung der synthetischen n-Capronsäure beendet war, wurde mit einem von der Industrie zur Verfügung gestellten Präparat die Darstellung des n-Hexylcyclohexans nach einer etwas modifizierten Methode von Nenitescu und Cioreanescu (B. 69, 1820) in Angriff genommen, um Erfahrungen auf dem Gebiete der Synthese derartiger Verbindungen zu sammeln. Die Capronsäure wurde mit Thionylchlorid in das Säurechlorid überführt und letzteres mit Cyclohexan in Cyclohexanlösung unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid kondensiert:



- 4 -

BAG Tact
3896 HANNOVER

Bei dem Versuch, dieses Keton nach Clemmensen zu reduzieren, wurden nur geringe Ausbeuten des entsprechenden Kohlenwasserstoffs erhalten. Es wurde darum das Semicarbazon (erstmals) dargestellt und durch häufige Umkristallisation reinerhalten. Seine Spaltung nach Wolff-Kishner ist zur Zeit in Arbeit.

Hannover, den 28. Februar 1944

Kuebler

Reichsinstitut für Erölforschung
der Technischen Hochschule Hannover

Hannover, den 27. Juli 1944.

BAG

3896

HANNOVER

Kurzbericht

zum Forschungsauftrag: "Herstellung hochalkylierter Cyclohexane"

Kennwort: "Cyclohexane"

Wehrmarchtsauftrags-Nr.: S 4891/5538(1951/25)IV/43

Tagebuch-Nr.: S Rf 1168/43g vom 29.11.1943

Zur Klärung des Schmierstoffproblems wurden in der
Berichtszeit folgende Cyclohexane hergestellt:

n-Hexylcyclohexan

2.2.-Dimethyl 3-Cyclohexyl-propan

1.1.3.3.5.5-Hexamethylcyclohexan

1.2.3.4.5.6-Hexamethylcyclohexan

Diese werden auf ihr Viskositätstemperaturverhalten geprüft.
Ausserdem sollen andere Cyclohexane mit längeren paraffinischen
Seitenketten synthetisiert werden.

Heinrich

Z u s a m m e n f a s s u n g

Über den Bericht zum Forschungsauftrag:

"Herstellung hochalkylierter Cyclohexane".

In Fachkreisen herrscht über das Problem der Schmierung z.Zt. noch erhebliche Unklarheit. Zwecks systematischer Erfassung des konstitutionellen Aufbaus der Schmierölinhaltsstoffe und ihren Einfluß auf die Schmiereigenschaften des Öles werden die im Bericht genannten hochalkylierten Cyclohexane hergestellt. Diese werden sowohl auf ihr Viskositätstemperaturverhalten als im Vierkugelapparat auf ihre praktische Verwendbarkeit untersucht. Die Untersuchungsergebnisse werden zur Klärung der für die gesamte Technik wichtigen Schmierstofffragen einen Beitrag von grundlegender Bedeutung liefern.

Hannover, den 7. Juli 1944

BAG Target
3896 HANNOVER

B e r i c h t

zum Forschungsauftrag: "Herstellung hochalkylierter Cyclohexane."

Kennwort: "Cyclohexane"

Wehrmarchtsauftrags-Nr. S 4891/5538 (1951/25) IV/43.

Tagebuch-Nr.: S Rf.1168/43g vom 29.11.1943

In der Berichtszeit wurden auf allen Teilgebieten des Forschungsauftrages gute Fortschritte erzielt, obwohl die Schwierigkeiten der Chemikalien - und Apparatebeschaffung auch diesmal die Förderung der Arbeit stark verzögerten. In vielen Fällen wurden, da zur Zeit die Lieferung durch die Industrie völlig unmöglich ist, die benötigten Präparate (Methyljodid, Methylchlorid, Cyclohexylbromid u.s.w.) selbst hergestellt. Besonderes Augenmerk wurde bei dieser Selbsterstellung der Chemikalien auf deren absolute Reinheit gerichtet.

Im einzelnen wurden folgende Fortschritte erzielt:

Darstellung des n-Hexylcyclohexans.

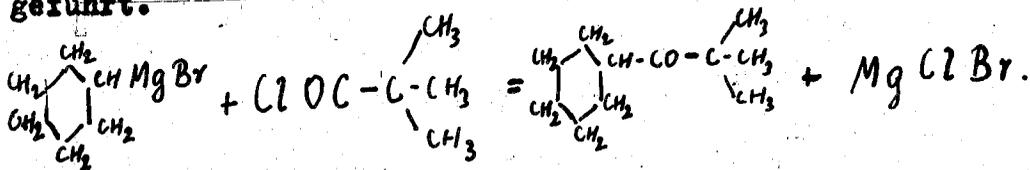
Da es nicht sicher schien, daß die im vorigen Bericht erwähnte Synthese des n-Amylcyclohexylketons nach Nenitzescu und Cioranescu (B.69,1820) wirklich zu isomerenfreien Produkten führt, wurde ein neuer Weg versucht, der größtmögliche Sicherheit bezüglich der Gewinnung des genannten Ketons zu geben scheint.

Nach einer Beobachtung von Gilman und Mayhue (Rec.51,47) lassen sich Ketone aus Säurechloriden und Grignardverbindungen herstellen, wenn man die Grignardverbindungen zu der Lösung des Säurechlorids in Äther laufen läßt. In unserem Fall wurde das Säurechlorid der, wie im vorigen Bericht beschrieben, synthetisch gewonnenen n-Caprinsäure mit Cyclohexylmagnesiumbromid umgesetzt. Nach Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser, Ausschütteln der Ätherlösung mit Natronlauge und Fraktionierung über eine Vigreuxkolonne wurde das gewünschte Keton, dessen Eigenschaften fast mit dem von Nenitzescu (l.c.) angegebenen

übereinstimmen, erhalten. Die Analyse steht noch aus. Die Ausbeuten sind, wenn man berücksichtigt, daß bei diesem Verfahren bei der Verknüpfung zweier größerer Reste bisher nur sehr schlechte Resultate erzielt wurden, mit 35 - 40% bei den meisten Ansätzen als gut zu bezeichnen.

Darstellung des 2.2-Dimethyl 3-Cyclohexyl-butans.

Wie früher erwähnt, sollte die Synthese dieses Körpers über das Cyclohexyl-t-butyketon, welches aus Trimethyllessigsäure und Cyclohexan zugänglich sein sollte, durchgeführt werden. Obwohl bei dieser Synthese nach Nenitzescu keine Umlagerungen zu befürchten sind, wurde dieses Verfahren nicht angewandt, da nach einer Beobachtung von Boeseken (Rec.29,100) das Pivaloylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid selbst bei 0° schon in Kohlenoxyd, Chlorwasserstoff und Polyisobutylene zerfällt. Die Synthese des Ketons wurde darum in analoger Weise wie die des n-Amylcyclohexylketons über die Grignardverbindung durchgeführt.



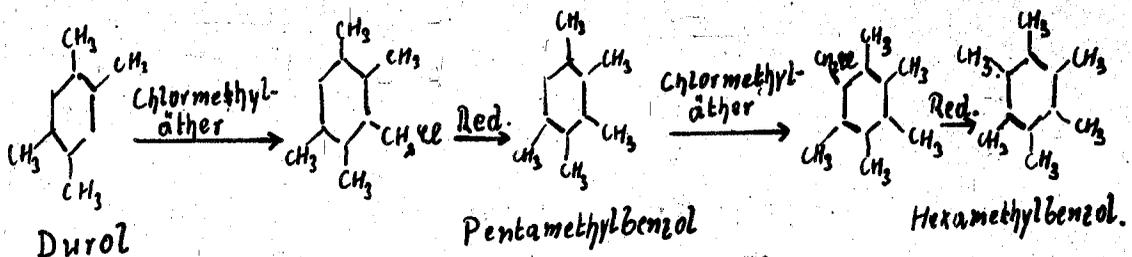
Die Aufarbeitung geschah ebenfalls in entsprechender Weise. Die Hauptfraktion siedete bei 95.5 - 99° unter 15 - 16 mm Druck. Ausbeute der meisten Ansätze über 40%. Die Analyse steht noch aus. Das Keton reagiert wie zu erwarten nicht mit Hydrazin.

Darstellung des 1.1.3.3.5.5-Hexamethylcyclohexans.

Von dem zu seiner Synthese benötigten 1.1.3.3.5.5-Hexamethylcyclohexantrion-2.4.6 wurde eine erste größere Menge nach der Vorschrift von Herzig und Erthal (M 31,827) hergestellt. Verschiedene Versuche, die Darstellungsweise durch Verwendung von Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat anstatt des von diesen Autoren vorgeschriebenen Ätskalis abzuändern, brachten keine wesentlichen Verbesserungen. Die Darstellung in benzolischer statt wässriger oder alkoholischer Lösung ist nicht möglich. Obwohl das Triketon nach Herzig und Erthal nicht mit Semicarbazid, Phenylhydrazin und p-Nitrophenylhydrazin reagiert, wurde nun gefunden, daß es sich bereits in der Kälte mit Wasserfrie-Hydrazin zu einem kristallisierten Produkt umsetzt, dessen Analyse noch aussteht.

Darstellung des 1.2.3.4.5.6-Hexamethylcyclohexans.

Da es nicht möglich war, das zu seiner Darstellung benötigte Hexamethylbenzol von der Industrie zu bekommen, mußte seine Synthese in Angriff genommen werden. Zunächst wurde versucht, das Verfahren von Vavon und Mitarbeitern (C.R.204,1826; Bull.Soc.chim.France, Ser.5, T 6, 1035 (1939) nachzuarbeiten.



Das Verfahren erwies sich aber als zu mühsam und zu wenig ergiebig. Darum wurde die Methylierung von Durol mit Methylchlorid nach Friedel-Crafts unter geringem Überdruck (8-10 cm Hg) durchgeführt. Dies Verfahren ergab gute Ausbeuten. Die Reinigung des auf diese Weise erhaltenen Hexamethylbenzols ist etwas umständlich, doch wurden auch hier bereits gute Erfolge erzielt.

Seibert

Sachbearbeiter:

Dr. W. Seibert.