

Konstitution und physikalische Eigenschaften von Äthern, 2.Mitt.:¹

Herstellung einiger Äther vom Typ
 $R_1-(O-CH_2-CH_2)_n-O-R_2$ und $R_1-O-(CH_2)_4-O-R_2$

Von

R. Riemschneider und W. M. Schneider

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem²

(Eingegangen am 20. April 1959)

Herstellung und einige physikalische Eigenschaften von
22 z. T. homologen, gemischten Äthern werden beschrieben.

Im Rahmen von Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und physikalischen Eigenschaften von Äthern haben wir eine größere Anzahl gemischter Äther vom Typ I bis IV synthetisiert, z. B. Tabelle I. Die Synthese dieser Äther erfolgte ausgehend von den I bis IV entsprechenden Diolen, und zwar stufenweise durch

- I. $n-C_3H_7-O-CH_2-CH_2-O-R$
- II. $n-C_3H_7-(O-CH_2-CH_2)_2-O-R$
- III. $n-C_3H_7-(O-CH_2-CH_2)_3-O-R$
- IV. $n-C_3H_7-O-(CH_2)_4-O-R$

R = Alkyl bzw. Aralkyl mit einer C-Zahl zwischen 7 und 18.

Umsetzung von R-Halogenid mit Alkoholat im Molverhältnis 1:1. In der ersten Stufe wurde der Monopropyl- (I bis IV, R = H) bzw. Monobenzyläther durch Umsetzung des in überschüssigem Diol als Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur bereiteten Monoalkoholats mit Propylbromid bzw. Benzylchlorid erhalten. Hierbei zeigte sich, daß die Ein-

¹ 1. Mitt., R. Riemschneider, Dtsch. Bundes-Pat. Anm. R 19374 IVc/23c vom 3. 8. 1956. 3. Mitt., R. Riemschneider und P. Groß, unveröffentlicht.

² Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

Tabelle I. Physikalische Eigenschaften von Äthern der Formel $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{---X---R}$

Lfd. Nr.	Formel	X	R	Sdp. °C mmHg	n_D^{20}	Viskosität in cSt. bei		
						20° C	50° C	80° C
1.	$\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$		$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{---}$	132—133/16	1,4257	2,914	1,707	1,138
2.	$\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$		$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{---}$	159—160/16	1,4311	4,056	2,248	1,468
3.	$\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$		$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{---}$	182—184/16	1,4357	5,646	2,948	1,858
4.	$\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$		$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{---}$	184—186/5	1,4393	7,621	3,761	2,295
5.	$\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$		$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{---}$	207—209/7	1,4431	10,439	4,881	2,892
6.	$\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$		$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{---}$	241—243/14	1,4418 ¹	9,886 ¹	5,923	3,367
7.	$\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---}$	135—136/16	1,4869	3,066	1,719	1,137
8.	$\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$		$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{---}$	169—172/17	1,4322	4,413	2,369	1,527
9.	$\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$		$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{---}$	186—188/13	1,4362	6,065	3,082	1,912
10.	$\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$		$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{---}$	171—173/0,9	1,4397	7,975	3,903	2,343
11.	$\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$		$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{---}$	174—176/0,4	1,4420	10,283	4,824	2,850
12.	$\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$		$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{---}$	196—198/0,8	1,4448	13,525	6,128	3,475
13.	$\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$		$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{---}$	209—211/0,6	1,4450 ²	12,433 ¹	7,252	4,021
14.	$\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---}$	121—123/0,5	1,4855	5,398	2,706	1,644
15.	$\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$		$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{---}$	148—150/0,6	1,4372	6,779	3,278	2,008
16.	$\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$		$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{---}$	192—194/0,9	1,4429	11,330	5,146	2,929
17.	$\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$		$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{---}$	217—218/1,0	1,4447	—	6,056	3,414
18.	$\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$		$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{---}$	210—212/0,5	1,4468	16,811	7,297	4,022
19.	$\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---}$	148—150/0,3	1,4836	8,278	3,731	2,192
20.	$\text{---O---(CH}_2\text{)}_4\text{---O---}$		$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{---}$	130—131/0,4	1,4350	6,206	3,116	1,963
21.	$\text{---O---(CH}_2\text{)}_4\text{---O---}$		$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{---}$	185—187/0,4	1,4451	14,080	6,090	3,483
22.	$\text{---O---(CH}_2\text{)}_4\text{---O---}$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---}$	115—117/0,7	1,4849	4,677	2,408	1,535

¹ gilt für 30° C
² gilt für 25° C

führung des ersten Alkylrestes in das Diol nur bei Alkylhalogeniden mit kleinen C-Zahlen glatt verläuft. Bei Verwendung von langkettigen Alkylhalogeniden erhält man unter diesen Bedingungen, auch bei reichlich vorhandenen Monoalkoholat, in großer Menge den entsprechenden Dialkyläther. Die Einführung des zweiten Alkylrestes (zweite Stufe) geschah in der Weise, daß in äther. Lösung durch Umsetzung des Monoäthers (im geringen Überschuß) mit staubförmigem Na bzw. K das Alkoholat hergestellt wurde, aus welchem man dann durch Kochen mit dem entsprechenden R-Halogenid den Diäther erhält.

Für die angegebene Konstitution der synthetisierten Äther sprechen außer Synthese und Elementaranalyse auch ihre physikalischen Eigenschaften (Tabelle I). Sowohl die Viskositätsmessungen als auch die Brechungsindices lassen erkennen, daß die synthetisierten Äther mehreren „homologen“ Reihen angehören, die sich um $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ bzw. $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ unterscheiden.

IR-Spektrogramme wurden von den in Tab. II angeführten Äthern angefertigt. Ein Vergleich der gemessenen Ätherbanden zeigt, daß durch Einführung eines Benzolkerns die Ätherbande nach größeren Wellenlängen verschoben wird. Sie liegt bei den Dialkyläthern bei $8,93 \mu$, hingegen bei den Aralkyl-alkyl-äthern bei ungefähr $9,01 \mu$.

Experimenteller Teil

Einführung der ersten Äthergruppe in Diole

Mono-n-propyläther des Äthylenglykols: 280 g (4,50 Mol) wasserfreies Glykol wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen 1 l-Rundkolben auf 80° erwärmt, 30 g (1,31 Mol) Na (in Portionen von ca. 0,5–0,75 g) durch kräftiges Schütteln des Kolbens fein verteilt und gelöst. Nach dem Abkühlen des braunen Reaktionsgemisches wurde mit 175 g (1,42 Mol) n-Propylbromid versetzt, auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Alkylbromids unter Rückfluß gekocht und — ohne das NaBr abzusaugen — der gebildete Glykoläther abdestilliert. Durch fraktionierte Destillation wurden 127 g (86% d. Th.) Mono-n-propyläther des Äthylenglykols vom Sdp. $149-152^\circ$ erhalten. Der Nachlauf ergab 4,5 g Di-n-propyl-glykoläther vom Sdp. 159 bis 162° .

Die entsprechende Umsetzung mit *höheren Alkylbromiden*, z. B. Tetradecylbromid, ergab auch bei reichlich vorhandenen NaOR vorwiegend den bei 46° schmelzenden Di-n-tetradecyl-glykoläther.

$\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{O}_2$ (454,80). Ber. C 79,22, H 13,70. Gef. C 79,13, H 13,54.

Zur Umsetzung der Monoalkoholate des Äthylenglykols und Butandiols-(1,4) mit n-Propylbromid muß mehrere Std. erhitzt werden. Die Alkoholate des Diäthylenglykols und vor allem des Triäthylenglykols reagieren unter den genannten Bedingungen rascher mit n-Propylbromid.

Mono-n-propyläther des Diäthylenglykols: Wie in dem vorstehenden Versuch wurde Alkoholat aus 40 g (1,74 Mol) Na und 640 g (6,00 Mol) Di-

Tabelle II. IR-Spektrogramme von Äthern der Formel $n-C_6H_7-X-R$

Lfd.Nr. in Tab. 1	X	R	Schicht- dicke mm	Zuordnung der Banden								
				$\lambda^{\nu}H_2O$	$\lambda^{\nu}H_2O$	$\lambda^{\nu}H_2O$	$\lambda^{\nu}H_2O$	$\lambda^{\nu}H_2O$	$\lambda^{\nu}H_2O$	$\lambda^{\nu}H_2O$		
4	$—O—CH_2—CH_2—O—$	$n—C_{14}H_{29}—$	0,001	3,36	3,40	6,80	—	—	—	—	—	—
7	$—O—CH_2—CH_2—O—$	$C_6H_5—CH_2—$	0,0031	—	3,49 3,40 3,49	13,87 6,85	5,13 6,21 13,62	5,33 6,28 14,36	5,51 6,66	3,29	8,93 8,98	7,30
11	$(O—CH_2—CH_2)_2—O—$	$n—C_{14}H_{29}—$	0,0031	—	3,42	6,79	—	—	—	—	—	—
14	$(O—CH_2—CH_2)_2—O—$	$C_6H_5—CH_2—$	0,0031	—	3,46	6,84	5,10 6,20 13,56	5,31 6,27 14,36	5,48 6,65	3,27	8,92 9,03	—
17	$(O—CH_2—CH_2)_3—O—$	$n—C_{14}H_{29}—$	0,0031	—	3,43	6,82	—	—	—	—	—	—
19	$(O—CH_2—CH_2)_3—O—$	$C_6H_5—CH_2—$	0,0031	—	3,46	13,87 6,85	5,11 6,66	6,21 14,34	6,28	3,29	9,00	—
22	$—O(CH_2)_4—O—$	$C_6H_5—CH_2—$	0,0037	—	3,41 3,50	6,87	5,13 6,22 13,66	5,34 6,29 14,38	5,51 6,68	3,28	9,04	7,28

glykol bereitet, nach dem Abkühlen mit 215 g (1,75 Mol) n-Propylbromid versetzt und 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Nach beendeter Umsetzung wurde abgekühlt, mit Wasser bis zum Lösen des NaBr versetzt, der Diglykoläther durch 7maliges Ausschütteln mit Äther abgetrennt, die äther. Lösung getrocknet und destilliert. Die dabei erhaltene Hauptfraktion lieferte nach mehrmaligem Destillieren im Vak. 149 g (58% d. Th.) Mono-n-propyläther des Diäthylenglykols vom Sdp.₁₈: 105—107°.

Mono-propyläther des Triäthylenglykols: 585 g (3,90 Mol) Triglykol wurden mit 31 g (1,35 Mol) Na umgesetzt. Durch 2stdg. Erhitzen mit 172 g (1,40 Mol) n-Propylbromid wurde der Mono-n-propyläther des Triäthylenglykols vom Sdp.₁₇: 148—150° erhalten. Ausb.: 138 g (51% d. Th.).

Mono-benzyläther des Triäthylenglykols: Das aus 225 g (1,50 Mol) Triglykol und 12 g (0,52 Mol) Na erhaltene Alkoholat wurde durch Erhitzen mit 66 g (0,52 Mol) trockenem Benzylchlorid umgesetzt. Ausb.: 61 g (49% d. Th.) vom Sdp._{0,4} 166—169°, n_D^{20} : 1,5052.

Mono-n-propyläther des Butandiols-(1,4): Das Alkoholat aus 37 g (1,60 Mol) Na und 500 g (5,50 Mol) Butandiol-(1,4) wurde mit 200 g (1,63 Mol) n-Propylbromid umgesetzt. Ausb.: 156 g (73% d. Th.) vom Sdp.₁₄: 83—85°.

Einführung der zweiten Äthergruppe

1.—3. *n-Propyl-n-dodecyl-äthylenglykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 3): In einem 200 ccm-Rundkolben wurden 4,5 g (0,20 Mol) Na mit ca. 100 ccm absol. Xylol zum lebhaften Sieden erhitzt, der Kolben mit einem Stopfen verschlossen, mit einem Tuch umwickelt und heftig geschüttelt. Nach Erreichen des gewünschten Verteilungsgrades wurde unter Lüften des Stopfens abgekühlt, das Xylol abgegossen und durch mehrmaliges Zugeben von absol. Äther und anschließendes Dekantieren im Kolben gewaschen. Der Na-Staub wurde in einen mit Rückflußkühler, Rührer und Tropfrichter versehenen 250 ccm-Dreihalskolben übergeführt und in 75 ccm absol. Äther suspendiert. Unter Rühren wurde langsam ein Gemisch aus 23 g (0,21 Mol) Mono-n-propyl-glykoläther mit einem Sdp. von 149—152° und 25 ccm absol. Äther zugetropft. Nach dem Auflösen des Na wurden 49 g (0,20 Mol) n-Dodecylbromid zugegeben und das Reaktionsgemisch 3 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbade gekocht. Hierbei fiel NaBr nur in kleiner Menge aus. Zur Beschleunigung der Umsetzung wurde Äther abdestilliert und der Rückstand auf dem siedenden Wasserbade nochmals ca. 2 Stdn. erhitzt. Nach Absaugen des NaBr und Auswaschen mit Äther wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei der reine Diäther nach mehrmaligem Destillieren im Vak. in einer Ausb. von 24 g (47% d. Th.) erhalten wurde. Sdp.₁₆: 182—184°.

$C_{17}H_{36}O_2$ (272,46). Ber. C 74,94, H 13,35. Gef. C 75,00, H 13,69.

Analog wurden hergestellt: *n-Propyl-n-octyl-glykoläther* bzw. *n-Propyl-n-decylglykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 1—2).

Ausb.: 58% bzw. 50% d. Th.

4. *n-Propyl-n-tetradecyl-glykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 4): In der angegebenen Weise wurde das Alkoholat aus 4,5 g (0,20 Mol) Na-Staub und 23 g (0,21 Mol) Mono-n-propyl-glykoläther in 100 ccm absol. Äther mit 55 g (0,20 Mol) n-Tetradecylbromid, nach Abdestillieren des Äthers, durch 2stdg. Erhitzen

auf dem siedenden Wasserbade umgesetzt. Nach Absaugen des NaBr ergab die fraktionierte Destillation, neben geringen Mengen der Ausgangssubstanzen, 28 g (47% d. Th.) reinen Diäther. Sdp.₅ 184—186°.

$C_{19}H_{40}O_2$ (300,51). Ber. C 75,93, H 13,44. Gef. C 75,45, H 13,17.

5. *n-Propyl-n-hexadecyl-glykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 5): Eine Aufschlammung von 4 g (0,17 Mol) Na-Staub in 100 ccm absol. Äther wurde mit 19,5 g (0,18 Mol) Mono-*n*-propyl-glykoläther umgesetzt, der äther. Suspension des Alkoholats 53 g (0,17 Mol) *n*-Hexadecylbromid zugefügt, der Äther abdestilliert und der Rückstand 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsprodukt mit ca. 100 ccm Wasser versetzt, der Glykoläther ausgeäthert, die äther. Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand durch fraktionierte Destillation im Vak. gereinigt. 26 g (46% d. Th.) vom Sdp.₇: 207—209.

$C_{21}H_{44}O_2$ (328,56). Ber. C 76,76, H 13,53. Gef. C 76,33, H 13,12.

6. *n-Propyl-n-octadecyl-glykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 6): Das Alkoholat aus 3,1 g (0,14 Mol) Na-Staub und 15,5 g (0,14 Mol) Mono-*n*-propyl-glykoläther in 100 ccm absol. Äther wurde mit 44,5 g (0,14 Mol) *n*-Octadecylbromid umgesetzt. Ausb.: 28 g (59% d. Th.) vom Sdp.₁₄: 241—243°.

$C_{23}H_{48}O_2$ (356,61). Ber. C 77,46, H 13,55. Gef. C 77,54, H 13,50.

7. *n-Propyl-benzyl-glykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 7): Analog 5. Das aus 5,1 g (0,22 Mol) Na und 25 g (0,23 Mol) Mono-*n*-propyl-glykoläther in 150 ccm absol. Äther erhaltene Alkoholat wurde durch Erhitzen mit 28 g (0,22 Mol) Benzylchlorid umgesetzt. Ausb.: 26 g (61% d. Th.) vom Sdp.₁₆: 135—136°.

$C_{12}H_{18}O_2$ (194,26). Ber. C 74,19, H 9,27. Gef. C 74,10, H 9,28.

8. *n-Propyl-n-octyl-diglykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 8): Analog 1. Ansatz: Das Alkoholat aus 4 g (0,17 Mol) Na und 28 g (0,19 Mol) Mono-*n*-propyl-diglykoläther in 150 ccm absol. Äther wurde mit 33 g (0,17 Mol) *n*-Octylbromid durch Erhitzen unter Rückfluß umgesetzt. Ausb.: 28 g (63% d. Th.) vom Sdp.₁₇: 169—172°.

$C_{15}H_{32}O_3$ (260,39). Ber. C 69,18, H 12,39. Gef. C 70,07, H 12,61.

9. *n-Propyl-n-decyl-diglykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 9): Analog 1. Ansatz: Das aus 28 g (0,19 Mol) Mono-*n*-propyl-diglykoläther und 4 g (0,17 Mol) Na in 150 ccm absol. Äther erhaltene Alkoholat wurde durch Erhitzen mit 38 g (0,17 Mol) *n*-Decylbromid umgesetzt. Ausb.: 30 g (61% d. Th.) vom Sdp.₁₃: 186—188°.

$C_{17}H_{36}O_3$ (288,46). Ber. C 70,78, H 12,58. Gef. C 71,06, H 12,61.

10. *n-Propyl-n-dodecyl-diglykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 10): Völlig analog 9. Ausb.: 28 g (51,5% d. Th.) vom Sdp._{0,9}: 171—173°.

$C_{19}H_{40}O_3$ (316,51). Ber. C 72,10, H 12,75. Gef. C 71,98, H 12,62.

11. *n-Propyl-n-tetradecyl-diglykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 11): Analog 5. Ansatz: Das Alkoholat aus 4 g (0,17 Mol) Natriumstaub und 28 g (0,19 Mol) Mono-*n*-propyl-diglykoläther in 150 ccm absol. Äther wurde durch Erhitzen (3 Stdn.) mit 48 g (0,17 Mol) in Tetradecylbromid umgesetzt. Ausb.: 27 g (47% d. Th.) vom Sdp._{0,4}: 174—176°.

$C_{21}H_{44}O_3$ (344,56). Ber. C 73,19, H 12,87. Gef. C 73,08, H 12,93.

12. *n*-Propyl-*n*-hexadecyl-diglykoläther (Tab. I, lfd. Nr. 12): Völlig analog 11. Ausb.: 29 g (45% d. Th.) vom Sdp._{0,8}: 196—198°.

C₂₃H₄₈O₃ (372,61). Ber. C 74,14, H 12,98. Gef. C 74,22, H 13,01.

13. *n*-Propyl-*n*-octadecyl-diglykoläther (Tab. I, lfd. Nr. 13): Analog 5. Ansatz: Das Alkoholat aus 3 g (0,13 Mol) Na-Staub und 21 g (0,14 Mol) Mono-*n*-propyl-diglykoläther in 100 ccm absol. Äther wurde durch 3stdg. Erhitzen mit 43,5 g (0,13 Mol) *n*-Octadecylbromid umgesetzt. Ausb.: 21 g (40% d. Th.) vom Sdp._{0,6}: 209—211°.

C₂₅H₅₂O₃ (400,67). Ber. C 74,92, H 13,09. Gef. C 74,60, H 13,11.

14. *n*-Propyl-benzyl-diglykoläther (Tab. I, lfd. Nr. 14): Analog 5. Aus 4,5 g (0,20 Mol) Na und 33 g (0,22 Mol) Mono-*n*-propyl-diglykoläther in 150 ccm absol. Äther mit 25 g (0,20 Mol) Benzylchlorid durch 3stdg. Erhitzen. Ausb.: 29 g (53% d. Th.) vom Sdp._{0,5}: 121—123°.

C₁₄H₂₂O₃ (238,32). Ber. C 70,55, H 9,30. Gef. C 70,54, H 9,48.

15. *n*-Propyl-*n*-octyl-triglykoläther (Tab. I, lfd. Nr. 15): Analog 5. Aus 3,5 g (0,15 Mol) Na, 32 g (0,15 Mol) Mono-*n*-propyl-triglykoläther in 100 ccm absol. Äther und 29 g (0,17 Mol) *n*-Octylbromid durch 3stdg. Erhitzen. Ausb. 22 g (48% d. Th.) vom Sdp._{0,6}: 148—150°.

C₁₇H₃₆O₄ (304,46). Ber. C 67,05, H 11,92. Gef. C 66,75, H 11,73.

16. *n*-Propyl-*n*-dodecyl-triglykoläther (Tab. I, lfd. Nr. 16): Völlig analog 15. Ausb.: 24 g (45% d. Th.) vom Sdp._{0,9}: 192—194°.

C₂₁H₄₄O₄ (360,56). Ber. C 69,93, H 12,30. Gef. C 69,81, H 12,31.

17. *n*-Propyl-*n*-tetradecyl-triglykoläther (Tab. I, lfd. Nr. 17): Völlig analog 15. Ausb.: 26 g (46% d. Th.) vom Sdp.₁: 217—218°.

C₂₃H₄₈O₄ (388,61). Ber. C 71,07, H 12,47. Gef. C 71,30, H 12,59.

18. *n*-Propyl-*n*-hexadecyl-triglykoläther (Tab. I, lfd. Nr. 18): Völlig analog 15. Ausb.: 28 g (44% d. Th.) vom Sdp._{0,5}: 210—212°.

C₂₅H₅₂O₄ (416,67). Ber. C 72,12, H 12,59. Gef. C 71,99, H 12,44.

19. *n*-Propyl-benzyl-triglykoläther (Tab. I, lfd. Nr. 19): Analog 5. Aus 4,5 g (0,20 Mol) Na und 40 g (0,21 Mol) Mono-*n*-propyl-triglykoläther in 100 ccm absol. Äther mit 25 g (0,20 Mol) Benzylchlorid (3stdg. Erhitzen). Ausb.: 25 g (45% d. Th.) vom Sdp._{0,3}: 148—150°.

C₁₆H₂₆O₄ (282,37). Ber. C 68,06, H 9,28. Gef. C 67,76, H 8,89.

Der Benzyläther wurde auch durch Umsetzung des Kaliumalkoholats, welches aus 65 g (0,34 Mol) Mono-*n*-propyl-triglykoläther und 12,2 g (0,31 Mol) K-Staub in 300 ccm absol. Äther erhalten wurde, mit 40 g (0,31 Mol) Benzylchlorid dargestellt. Die Ausbeute betrug hierbei 70 g (79% d. Th.).

Die Umsetzung des Alkoholats des Mono-benzyl-triglykoläthers mit *n*-Propylbromid führte ebenfalls zum *n*-Propyl-benzyl-triglykoläther.

20. *n*-Propyl-*n*-decyl-butandiol-(1,4)-äther (Tab. I, lfd. Nr. 20): Völlig analog 15. Ausb. 21 g (45% d. Th.) vom Sdp._{0,4}: 130—131°.

C₁₇H₃₆O₂ (272,46). Ber. C 75,00, H 13,30. Gef. C 74,88, H 12,88.

21. *n*-Propyl-*n*-hexadecyl-butandiol-(1,4)-äther (Tab. I, lfd. Nr. 21): Völlig analog 20. Ausb.: 27 g (43% d. Th.) vom Sdp._{0,4}: 185—187°.

C₂₃H₄₈O₂ (356,61). Ber. C 77,48, H 13,57. Gef. C 77,63, H 13,51.

22. *n*-Propyl-benzyl-butandiol-(1,4)-äther (Tab. I, lfd. Nr. 22): Völlig analog 20. Ausb.: 30 g (61% d. Th.) vom Sdp._{0,7}: 115—117°.

C₁₄H₂₂O₂ (222,32). Ber. C 75,63, H 9,98. Gef. C 75,59, H 9,93.

Messung der IR-Spektrogramme (Tab. II)

Die Messungen wurden in flüssiger Phase bei 20° mit dem Zweistrahl-Spektrographen von Perkin-Elmer (Mod. 21) unter Verwendung von NaCl-Küvetten und eines NaCl-Prismas durchgeführt.

Messung der Viskositäten (Tab. I)

Die Messungen der Viskositäten bei verschiedener Temperatur wurden mit dem Freifluß-Viskosimeter nach *H. Umstätter* durchgeführt, welches zur Aufrechterhaltung der jeweiligen Meßtemperatur mit einem bis auf $\pm 0,01^\circ\text{C}$ konstanten Umlaufthermostaten verbunden war. Um mit möglichst kleinen Substanzmengen auszukommen, haben wir das Viskosimeter als Viskosimeter mit sogenanntem hängendem Niveau (Mikroverfahren) benutzt. Die Einmessung des Gerätes geschah durch Bestimmung der Auslaufzeit von destill. Wasser bei 20°, wobei die Zeit mit einer in 0,1 Sek. geteilten Stoppuhr bestimmt wurde. Aus den so erhaltenen Auslaufzeiten wurde die Viskosität durch Multiplikation mit der Gerätekosten erhalten. Bei kurzen Auslaufzeiten, d. h. großen Strömungsgeschwindigkeiten in der Meßkapillare, haben wir die *Hagenbach-Couettesche*-Korrektur berücksichtigt.