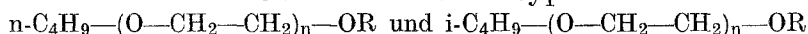


Konstitution und physikalische Eigenschaften von Äthern, 3. Mitt.:¹

Über Äther vom Typ



Von

R. Riemschneider und P. Groß

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem²

(Eingegangen am 13. August 1959)

Zur Untersuchung des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens wurden weitere 23 gemischte Diäther des Äthylenglykols und Diäthylenglykols, und zwar vier homologe Reihen, dargestellt, deren Arbeitsvorschriften und physikalische Eigenschaften mitgeteilt werden.

Die Mono-*n*-butyläther des Äthylenglykols und Diäthylenglykols lassen sich durch Umsetzung einer Lösung des Alkoholates des entsprechenden Diols in überschüssigem Diol mit *n*-Butylbromid gewinnen. Mit *i*-Butylbromid liefert die gleiche Reaktion nur geringe Mengen, etwa 25%, des entsprechenden Monoäthers, wobei große Mengen Isobutylene entweichen. Für die Darstellung der Mono-*iso*-butyläther zogen wir daher die Umsetzung von Isobutylalkoholat in überschüssigem Isobutanol mit Äthylenchlorhydrin vor. Bei dieser Reaktion entstehen die Mono-*iso*-butyläther des Äthylenglykols und Diäthylenglykols gleichzeitig.

Die Alkoholate der Monoäther, dargestellt mit Natriumstaub in siedendem Diäthyläther, liefern mit *n*-Alkylbromiden der C-Zahl von 7 bis 12 die gesuchten Diäther: Exper. Teil, Tab. 3.

Die Bestimmung der kinematischen Viskosität ν der 23 synthetisierten Diäther erfolgte mit einem Freifluß-Viskosimeter nach *H. Umstätter* (DIN-Entwurf 53016) unter Beachtung der Fehlerquellen (DIN-Entwurf

¹ 2. Mitt. dieser Reihe, *Mh. Chem.* **90**, 510 (1959); 1. Mitt., *Dtsch. Bundes-Pat. Anm. R 19374 IVc/23c* vom 3. 8. 1956.

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

Tabelle 1. Meßwerte der Äther vom Typ $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---R}$

R		R	
$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	T [°K] ν [cS]	308,2 2,113	324,8 1,626
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	T [°K] ν [cS]	308,2 3,391	326,2 1,809
$n\text{-C}_9\text{H}_{19}$	T [°K] ν [cS]	--- 4,540	--- ---
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$	T [°K] ν [cS]	291,1 2,903	341,8 1,293
$n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}$	T [°K] ν [cS]	291,6 3,391	342,2 1,442
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$	T [°K] ν [cS]	285,8 4,540	364,2 ---
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$	T [°K] ν [cS]	290,6 4,902	308,1 3,228
$n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}$	T [°K] ν [cS]	289,2 5,982	307,1 3,875
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$	T [°K] ν [cS]	290,2 6,816	308,3 4,334
			324,3 2,447
			343,1 1,857
			344,3 2,034
			342,8 2,400
			360,5 1,896
			360,7 1,461

Tabelle 2. Meßwerte der Äther vom Typ X---R

R	$\text{X} = \text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---i-C}_4\text{H}_9$		$\text{X} = \text{---O---(CH}_2\text{---CH}_2\text{---O)}_2\text{---i-C}_4\text{H}_9$		$\text{X} = \text{---O---(CH}_2\text{---CH}_2\text{---O)}_2\text{---n-C}_4\text{H}_9$	
	T [°K]	ν [cS]	T [°K]	ν [cS]	T [°K]	ν [cS]
$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	361,4	0,986	---	---	366,1	1,288
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	291,5	2,787	---	---	291,0	4,595
$n\text{-C}_9\text{H}_{19}$	364,2	1,089	365,7	1,381	366,0	1,480
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$	292,0	3,304	289,7	5,324	289,7	5,556
$n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}$	365,0	1,207	363,7	1,575	366,4	1,563
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$	291,6	3,999	290,0	6,102	291,3	6,219
	366,1	1,349	361,4	1,831	366,4	1,722
	290,7	4,874	289,7	7,382	291,1	7,175
	364,5	1,562	364,3	1,944	366,2	1,902
	290,0	5,859	290,7	8,204	290,5	8,474
	365,0	1,706	363,7	2,145	365,1	2,133
	290,7	6,717	290,1	9,528	290,8	9,743

Tabelle 3. Die synthetisierten Diäther des Äthylenglykols und Diäthylenglykols

Formel	Ausbeute g %	Schp. °C/mm Hg	n_D^{20}	Elementaranalyse			
				Ber.	Gef.	Per.	H Gef.
i-C ₄ H ₉ -O-CH ₂ -CH ₂ -O-n-C ₇ H ₁₅ -n-C ₈ H ₁₇ -n-C ₉ H ₁₉ -n-C ₁₀ H ₂₁ -n-C ₁₁ H ₂₃ -n-C ₁₂ H ₂₅	26	99/1,8	1,4228	72,2	71,6*	13,0	13,0
	28	111/1,5	1,4253	73,0	72,8	13,1	13,6
	30	120/1,3	1,4285	73,7	73,7	13,2	13,3
	29	134/1,8	1,4307	74,3	73,8*	13,3	13,3
	34	146/1,8	1,4332	74,9	74,9	13,3	13,1
	34	154/1,5	1,4351	75,4	75,6	13,4	13,8
n-C ₄ H ₉ -O-CH ₂ -CH ₂ -O-n-C ₇ H ₁₅ -n-C ₈ H ₁₇ -n-C ₉ H ₁₉ -n-C ₁₀ H ₂₁ -n-C ₁₁ H ₂₃ -n-C ₁₂ H ₂₅	25	104/1,8	1,4253	72,2	72,3	13,0	13,1
	24	115/1,6	1,4279	73,0	72,4*	13,1	13,0
	26	127/1,6	1,4307	73,7	73,6	13,2	13,2
	31	141/1,9	1,4332	74,3	74,3	13,3	13,4
	32	151/1,4	1,4354	74,9	75,0	13,3	13,4
	36	164/1,9	1,4370	75,4	75,4	13,4	13,4
n-C ₄ H ₉ -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₂ -n-C ₇ H ₁₅ -n-C ₈ H ₁₇ -n-C ₉ H ₁₉ -n-C ₁₀ H ₂₁ -n-C ₁₁ H ₂₃ -n-C ₁₂ H ₂₅	25	132/0,9	1,4318	69,1	68,6*	12,4	12,6
	34	143/0,9	1,4339	70,0	69,8	12,5	12,4
	26	153/0,9	1,4360	70,7	70,4	12,6	12,8
	24	160/0,9	1,4377	71,4	70,9*	12,7	12,7
	29	170/0,9	1,4394	72,1	72,0	12,8	12,8
	28	181/0,9	1,4410	72,6	72,3	12,8	13,0
i-C ₄ H ₉ -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₂ -n-C ₈ H ₁₇ -n-C ₉ H ₁₉ -n-C ₁₀ H ₂₁ -n-C ₁₁ H ₂₃ -n-C ₁₂ H ₂₅	28	150/2,5	1,4319	70,0	69,7*	12,5	12,5
	27	160/2,5	1,4339	70,7	70,6	12,6	12,7
	32	164/1,5	1,4360	71,4	71,5	12,7	12,7
	31	175/2,3	1,4378	72,1	71,9	12,7	12,9
	33	181/1,2	1,4390	72,6	72,6	12,8	12,9

53012)³: Tab. 1 und 2. Nachdem an einer der homologen Reihen die Gültigkeit einer von *H. Umstätter* angegebenen Formel

$$ar \sin h \ln v = a - n \ln T \quad (\text{DIN 51563})$$

für diese Stoffklasse geprüft war (Tab. 1), sind für die übrigen Äther nur jeweils zwei Wertepaare der kinematischen Viskosität v und der absol. Temperatur T als Mittelwerte aus je drei Messungen bestimmt worden. Bei diesem Meßverfahren werden grobe Fehlmessungen sofort erkannt.

Experimenteller Teil³

1. *Die Mono-n-butyläther des Äthylenglykols und Diäthylenglykols*: Eine Lösung von 1 Mol Na in 3 Mol des entsprechenden Diols wird mit n-Butylbromid versetzt und 5 Stdn. auf einem Ölbad von 125° am Rückfluß gekocht. Man verdünnt mit soviel Wasser, wie zur Lösung des abgeschiedenen NaBr nötig ist, äthert aus und trocknet den Ätherauszug mit Na₂SO₄. Die Destillation des Ätherauszuges im Vak. liefert den entsprechenden Glykoläther in ca. 85proz. Ausb.

Mono-n-butyläther des Äthylenglykols: Sdp.₄ = 50°, Sdp.₇₆₀ = 171°.

Mono-n-butyläther des Diäthylenglykols: Sdp._{1,2} = 94°, Sdp.₁₁ = 112—114°.

2. *Die Mono-iso-butyläther des Äthylenglykols und Diäthylenglykols*: In 0,6 l Isobutylalkohol werden 46 g (2 Mol) Na gelöst, zuletzt unter Kochen am Rückfluß. Man versetzt mit 170 g Äthylenchlorhydrin und erwärmt auf dem Wasserbad bis zum Ende der Reaktion. Nach Absaugen des abgeschiedenen NaCl und Abdestillieren des überschüssigen Isobutylalkohols wird mit wenig Wasser verdünnt und wie oben aufgearbeitet. Durch mehrmaliges Fraktionieren im Vak. lassen sich die Monoäther von Äthylenglykol und Diäthylenglykol als konstant siedende Fraktionen gewinnen. Ferner fällt noch eine Zwischenfraktion beider Äther und im Nachlauf eine kleine Menge höherer Monoäther an.

Mono-iso-butyläther des Äthylenglykols: 49,5 g = 21%, Sdp.₁₃ = 61°, Sdp.₂₀ = 67°.

Mono-iso-butyläther des Diäthylenglykols: 29 g = 18%, Sdp.₁₃ = 111 bis 114°, Sdp._{1,2} = 81°.

3. *Diäther des Äthylenglykols und Diäthylenglykols*: Man trägt in 150 ml absol. Diäthyläther 4,5 g Na-Staub ein, gibt 0,2 Mol Monoäther dazu und kocht, sobald die Gasentwicklung nachläßt, unter Rühren auf dem Wasserbad, bis der Rest des Na gelöst ist. Dann werden 0,2 Mol n-Alkylbromid zugefügt, der Äther wird abdestilliert und der Rückstand 3 Stdn. auf siedendem Wasserbad erhitzt. Reagiert ein Tropfen der Mischung, mit Wasser versetzt, nicht mehr alkalisch, so fügt man Wasser bis zum Lösen des NaBr hinzu, trennt den Diäther ab, wäscht mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und fraktioniert zweimal. Ist der synthetisierte Äther nicht sehr viskos, so ist ein Aufnehmen in Diäthyläther unnötig. Äther, deren Analyseergebnisse mit * gekennzeichnet sind, wurden vor der Vermessung und der Bestimmung des Brechungsindex noch zweimal fraktioniert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.

³ Vgl. auch 2. Mitt. dieser Reihe¹.