

Konstitution und physikalische Eigenschaften von Äthern, 7. Mitt.¹:

Unterschiedlich substituierte Glykol- und
Pentaerythritäther

Von

R. Riemschneider und P. Gros

Aus dem Institut für Biochemie der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem²

(Eingegangen am 30. April 1962)

Für Untersuchungen über das Viskositäts-Temperatur-Verhalten³ und andere physikalische Eigenschaften⁴ werden weitere 20 Äther synthetisiert, und zwar Glykoläther gleicher Kettenlänge mit Hexyl-, Phenyl-, Cyclohexyl- und Benzylrest sowie isomere Pentaerythritäther mit möglichst großen Unterschieden in der Molekülgestalt bei gleichbleibender Anordnung der polaren Gruppen. Alle Äther — deren Konstitution IR-spektroskopisch gestützt wird — sind ferner so ausgewählt⁵, daß sie in einem experimentell leicht zugänglichen Temperaturbereich (10—90°C) kinematische Viskositäten zwischen 1 und 15 cSt aufweisen.

A. Glykoläther

Die *Mono-n-alkyläther des Äthylenglykols* wurden durch Umsetzung einer Lösung von Natrium in überschüssigem Glykol mit n-Alkylbromiden gewonnen. Führt man diese Reaktion in üblicher Weise durch, so erhält man bei Verwendung höherer Bromide zum größten Teil Glykoldialkyläther⁶, vermutlich wegen abnehmender Mischbarkeit von Glykol und Alkylbromid bei wachsender Kettenlänge. Durch intensives Rühren bis zur Emulgierung (Vibromischer) gelang jedoch die Synthese von

¹ 6. Mitt.: Mh. Chem. **91**, 48 (1960).

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

³ 8. Mitt.: Mh. Chem. **93**, 922 (1962).

⁴ Z. B. Dichte, Ausdehnungskoeffizient u. a. vgl. 9. Mitt., Mh. Chem. **93**, 933 (1962).

⁵ Vgl. auch Abschnitt C, S. 915.

⁶ 2. Mitt.: Mh. Chem. **90**, 510 (1959).

Octyl- und Decyl-glykol. Der *Monocyclohexyläther* muß, um Olefinbildung zu vermeiden, aus Cyclohexylalkoholat und Äthylenchlorhydrin dargestellt werden. Die Ausbeute ist wegen der Entstehung von Polymerisationsprodukten aus intermediär gebildetem Äthylenoxyd relativ gering.

Die *Glykoldiäther* erhält man in der von uns bereits beschriebenen Weise^{6, 7} aus den Alkoholaten der Monoäther der n-Alkylbromiden bzw. Benzylchlorid: Tab. 1 und 2, lfd. Nr. 1, 2, 9—13.

Das Alkoholat des Glykolmonobenzyläthers läßt sich wegen der Spaltung dieses Monoäthers durch das feinverteilte Natrium (Bildung von Toluol) nicht bereiten. Versucht man trotzdem, auf diesem Weg den Benzyl-glykoloctyläther zu synthetisieren, so erhält man nur wenig unreines Produkt (unscharfer Siedepunkt, abweichender Brechungsindex). Dagegen lieferte die Synthese des gleichen Diäthers aus β -Chloräthyl-benzyläther und Octylalkoholat bzw. — wie oben erwähnt — aus dem Alkoholat des Mono-n-octylglykols und Benzylchlorid Produkte mit scharfem, identischem Siedepunkt und gleichem Brechungsindex (Tab. 1, lfd. Nr. 2).

Auf dem Weg über die β -Chloräthyläther lassen sich auch andere *Diäther des Glykols* bequem gewinnen, z. B. die Phenyl-, Cyclohexyl- (Tab. 1, lfd. Nr. 5—8) und Hexyl-glykoläther. Die β -Chloräthyläther wurden — mit Ausnahme des β -Chloräthylphenyläthers — aus den entsprechenden Glykolmonoäthern, Thionylchlorid und Pyridin in geringer Abwandlung der Methode von *Bennett*⁸ gewonnen. Im Exper. Teil geben wir eine Vorschrift für den noch nicht beschriebenen β -Chloräthyl-n-hexyläther aus n-Hexylglykol. Ausgangsmaterial für die Phenylglykoläther war zum Teil der β -Chloräthyl-phenyläther, der am besten aus β -Chloräthyltosylat und Phenolat nach *Clemo* und *Perkin*⁹ bereitet wird. Umsetzung von β -Chloräthyl-phenyläther mit Alkoholat ergibt die gewünschten Diäther: Tab. 1, lfd. Nr. 5 und 6. Im Fall der Phenylglykoläther ist es jedoch besser, die Diäther aus Natriumphenolat, das in Methanol bereitet wird, und β -Chloräthylalkyläthern zu synthetisieren, z. B. Tab. 1, lfd. Nr. 3 und 4. Man erhält auf diesem Weg sofort sehr reine Substanzen in guten Ausbeuten.

B. Pentaerythritäther

Die *symmetrischen Pentaerythrit-tetraalkyläther* (Tab. 1, lfd. Nr. 14, 17, 20) wurden durch Alkylierung von Pentaerythrit mit starken Alkylierungsmitteln in Gegenwart von Ätzalkali gewonnen. Als geeignet erwiesen sich Schwefelsäure- und Toluolsulfonsäureester.

⁷ 3. Mitt.: Mh. Chem. **90**, 783 (1959); 1. Mitt.: U. S. Pat. 2 973 388 [1957] und Brit. Pat. 868 936 [1957] sowie Dtsch. Bundes-Pat. 1115 394 [1956].

⁸ *G. M. Bennett*, J. Chem. Soc. London] **127**, 1280 (1925).

⁹ *G. R. Clemo* und *W. H. Perkin*, J. Chem. Soc. [London] **121**, 644 (1922).

Die Verwendung von Alkalihydroxyd und die damit verbundene unvollständige Alkylierung des Pentaerythrits mußten wir in Kauf nehmen, da die Darstellung der Tetranatriumverbindung des Pentaerythrits durch Kochen von Pentaerythrit und fl. Na in Anilin nicht gelang. Um jedoch möglichst weitgehende Alkylierung zu erreichen, wurden die Umsetzungen nicht in Wasser, sondern in siedendem Toluol bzw. Xylol ausgeführt, wobei man für die etwas schwerer reagierenden Toluolsulfonsäureester zweckmäßig das höher siedende Xylol benutzt.

Auf diese Weise erhielten wir ein Gemisch verschieden hoch alkylierter Pentaerythritäther, aus dem sich die Diöle und Triöle mit Diglykol auswaschen lassen. Bildet man jetzt an den verbliebenen Hydroxylgruppen das Alkoholat und *alkyliert mit Alkylhalogenid nach*, so erhält man meist schon in einem Arbeitsgang die vollständig alkylierten Verbindungen (Tetraäther). Die experimentellen Schwierigkeiten liegen hier darin, daß man sich nicht darauf verlassen kann, die teilweise alkylierten Produkte durch Destillation abzutrennen, da die Siedepunktunterschiede zum Tetraäther nur geringfügig sind. Man muß also alle vorhandenen Hydroxylgruppen quantitativ alkylieren.

Angesichts dieser Komplikationen, die zu Beginn der Arbeit noch größer schienen, da wir die Verteilung im Lösungsmittelpaar Diglykol—Petroläther noch nicht kannten, stellte sich natürlich die Frage, ob diese Äther nicht auf einem einfacheren Weg erhalten werden können:

Die Darstellung von Pentaerythrit-tetraalkyläthern aus Pentaerythrit-tetra-(chlormethyl)-äther und Grignardverbindungen beschreiben *Lichtenberger* und *Martin*¹⁰. Der Tetra-(chlormethyl)-äther ist aus Pentaerythrit, Paraformaldehyd und HCl zugänglich, jedoch nur in 5% Ausbeute, wobei als Hauptprodukte große Mengen verschiedener Formaldehydacetale anfallen. Außerdem zersetzt sich die Substanz nach Angabe der Autoren schon bei Zutritt von Feuchtigkeitsspuren unter Acetalbildung.

Wir versuchten daher zunächst, die symmetrischen Pentaerythrit-tetraalkyläther nach der Methode von *Backer* und *Dijken*¹¹ aus Pentaerythrit-tetrabromid und NaOR darzustellen. Es gelang uns nicht, auf diese Weise halogenfreie, reine Substanzen zu gewinnen. Hier soll erwähnt werden, daß auch nach Angaben von *Backer* und *Dijken* ihr auf diesem Wege gewonnener Pentaerythrit-tetrapropyläther nicht ganz rein war. Im Zusammenhang ihrer ausschließlich kristallographisch ausgerichteten Arbeit interessierten diese flüssigen Äther die Autoren offenbar wenig. Auch bei Anwendung von Kaliumalkoholat an Stelle des Natriumalkoholates war keine vollständige Umsetzung zu erzielen. Beim Arbeiten mit Pentaerythrit-tetratosylat und Pentaerythrit-tetraiodid erhält man zwar vollständige Umsetzung, jedoch nicht im Sinne der Synthese von Pentaerythrit-tetraalkyläthern. Über die dabei gebildeten Produkte wird an anderer Stelle berichtet werden¹².

Die *unterschiedlich substituierten Pentaerythritäther* (Tab. 1, lfd. Nr. 15, 16, 18, 19) mußten — aus den im vorstehenden Abschnitt dargelegten Gründen — ebenfalls über die Alkoholate des Pentaerythrit-dimethyl-

¹⁰ *J. Lichtenberger* und *L. Martin*, Bull. Soc. Chim. France **1947**, 474.

¹¹ *U. J. Backer* und *G. Dijken*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **55**, 22 (1936).

¹² *R. Riemschneider* und Mitarb., unveröffentlicht.

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der synthetisierten Äther

Inf. Nr.	Stoff*	Sdp. (° C)	Druck (mm Hg)	Formel**	n_D^{20}	ν_{90° (cSt)	ν_{50° (cSt)	ν_{10° (cSt)
1	$C_6H_5CH_2OCH_2CH_2OC_5H_{11}$	154	15	$C_{14}H_{22}O_2$	1,4840	1,227	2,175	5,28
2	$C_6H_5CH_2OCH_2CH_2OC_8H_{17}$	122	0,1	$C_{17}H_{28}O_2$	1,4822	1,702	3,21	8,94
3	$C_6H_5OCH_2CH_2OC_4H_9$	125	13	$C_{12}H_{18}O_2$	1,4922	1,093	2,024	5,81
4	$C_6H_5OCH_2CH_2OC_6H_{13}$	106	0,1	$C_{14}H_{22}O_2$	1,4882	1,356	2,605	8,17
5	$C_6H_5OCH_2CH_2OC_9H_{19}$	137	0,1	$C_{17}H_{28}O_2$	1,4840	1,866	3,85	13,82
6	$C_6H_5OCH_2CH_2OC_{11}H_{23}$	155	0,1	$C_{19}H_{32}O_2$	1,4840	2,257	4,83	18,37
7	$C_6H_{11}OCH_2CH_2OC_4H_9$	117	15	$C_{12}H_{24}O_2$	1,4490	1,115	1,916	4,29
8	$C_6H_{11}OCH_2CH_2OC_6H_{13}$	144	16	$C_{14}H_{28}O_2$	1,4500	1,453	2,68	6,91
9	$C_6H_{11}OCH_2CH_2OC_9H_{19}$	125	0,1	$C_{17}H_{34}O_2$	1,4512	1,945	3,74	10,50
10	$C_6H_{11}OCH_2CH_2OC_{11}H_{23}$	145	0,1	$C_{19}H_{38}O_2$	1,4538	2,387	4,81	14,67
11	$C_6H_{13}OCH_2CH_2OC_4H_9$	113	13	$C_{12}H_{26}O_2$	1,4240	0,883	1,404	2,92
12	$C_6H_{13}OCH_2CH_2OC_9H_{19}$	151	1,5	$C_{17}H_{36}O_2$	1,4353	1,536	2,75	6,92
13	$C_6H_{13}OCH_2CH_2OC_{11}H_{23}$	171	1,5	$C_{19}H_{40}O_2$	1,4390	1,888	3,54	9,56
14	$C(CH_2OC_2H_5)_4$	118	13	$C_{13}H_{28}O_4$	1,4220	0,953	1,808	5,36
15	$C(CH_2OCH_3)_2(CH_2OC_3H_7)_2$	126	15	$C_{13}H_{28}O_4$	1,4248	1,036	1,978	5,90
16	$C(CH_2OCH_3)_3(CH_2OC_5H_{11})$	137	18	$C_{13}H_{28}O_4$	1,4290	1,115	2,166	6,80
17	$C(CH_2OC_3H_7)_4$	92	0,3	$C_{17}H_{36}O_4$	1,4271	1,393	2,81	9,17
18	$C(CH_2OCH_3)_2(CH_2OC_5H_{11})_2$	160	5	$C_{17}H_{36}O_4$	1,4338	1,544	3,18	11,08
19	$C(CH_2OCH_3)_3(CH_2OC_9H_{19})$	135	1	$C_{17}H_{36}O_4$	1,4370	1,753	3,71	14,07
20	$C(CH_2OC_4H_9)_4$	148	1	$C_{21}H_{44}O_4$	1,4340	1,906	4,03	13,80

* Bei allen Resten C_nH_{2n+1} handelt es sich um die n-Alkyle; C_6H_{11} = Cyclohexyl.

** Alle Formeln wurden durch C, H-Bestimmung bestätigt.

äthers und Pentaerythrit-trimethyläthers dargestellt werden. Bei den vom Pentaerythrit-dimethyläther abgeleiteten Äthern muß dabei die Alkylierung in zwei Stufen erfolgen, der in der ersten Stufe unverbrauchte Dimethyläther muß ausgewaschen werden, wenn man spätere langwierige Nachalkylierungen vermeiden will.

Über Pentaerythrit-dimethyläther und -trimethyläther, die wir als Ausgangsmaterial benötigten, sei mitgeteilt: Bisher sind verschieden hoch methylierte Pentaerythritäther von *Wawzonek* und *Rees*¹³ durch Pentaerythrit-synthese aus Formaldehyd und Acetaldehyd in 50proz. Methanol und von *Orthner* und *Freyss*¹⁴ durch Alkylierung der Monoacetonverbindung des Pentaerythrits mit KOH und Dimethylsulfat erhalten worden¹⁵. Unsere Versuche zur direkten Methylierung von Pentaerythrit mit KOH und Dimethylsulfat in Wasser stießen auf Schwierigkeiten, weil bei den für gute Ausbeuten unerläßlichen hohen Konzentrationen an Alkali und Pentaerythrit die gesamte Substanz, auch in der Hitze, einen festen Kuchen bildet. Wir fanden, daß man diese Schwierigkeit umgehen kann, wenn NaOH anstelle von KOH benutzt wird. Man erreicht gleichzeitig in starker NaOH eine sehr viel größere Löslichkeit des Pentaerythrits als in Wasser. Bei dieser Arbeitsweise erhielten wir Mono-, Di- und Trimethyläther; Hauptprodukt ist der Pentaerythrit-dimethyläther. Durch größere Verdünnung kann man die Ausbeute an Monomethyl-pentaerythrit auf Kosten höher methylierter Produkte steigern. Die mit Äther extrahierten Methyläther des Pentaerythrits lassen sich leicht durch fraktionierte Vakuumdestillation trennen. Man ist nicht darauf angewiesen, sie nach *Wawzonek* und *Rees*¹³ über die Propionate zu trennen.

C. Physikalische Eigenschaften der synthetisierten Äther

Die Bestimmung der kinematischen Viskosität ν der 20 synthetisierten Äther erfolgte mit einem Freiflußviskosimeter nach *H. Umstätter* (DIN 53016) unter Beachtung der Fehlerquellen (DIN 53012). Die kinematischen Viskositäten für 10, 50 und 90°C sind zusammen mit den übrigen physikalischen Eigenschaften in Tab. 1 zusammengestellt. Die Viskositätswerte liegen in dem eingangs postulierten Bereich. Die Synthese von Äthern höheren Molekulargewichts und damit größerer Viskosität erschien uns nicht zweckmäßig, da bei höheren Gliedern der homologen Reihen im angegebenen Temperaturbereich bereits die Stockpunkte erreicht werden. Bei Verkleinerung der Viskositäten würden die charakteristischen Unterschiede der Stoffe zu gering, um angesichts der Fehlergrenze der Viskositätsmessungen eindeutige Aussagen zu ermöglichen. So liegen z. B. die ν -Werte der n-Paraffine C₈—C₂₀ am Siedepunkt bei $0,350 \pm 0,005$ cSt. Auch die Siedepunktsviskositäten der meisten anderen Flüssigkeiten haben einen ähnlichen Wert.

¹³ *S. Wawzonek* und *D. A. Rees*, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 2334 (1948).

¹⁴ *L. Orthner* und *G. Freyss*, *Ann. Chem.* **484**, 146 (1930).

¹⁵ Vgl. auch *R. Riemschneider* und *W. Hoffmann*, *Cyclische Acetale des Pentaerythrits*, 1958, unveröffentlicht.

D. IR-Spektren

Die IR-Spektren aller Glykoläther einer homologen Reihe sind einander so ähnlich, daß wir lediglich charakteristische Banden der Spektren der jeweiligen homologen Reihen angeben. Die IR-Banden bleiben innerhalb der homologen Reihe nicht nur in bezug auf ihre Lage, sondern auch weitgehend hinsichtlich ihrer Intensität konstant, mit einer Ausnahme, die die Verlängerung der Alkylreste im Verlauf der homologen Reihe widerspiegelt: Die Bande der Rocking-Schwingung der Gruppierung $-(\text{CH}_2)_4-$ bei $720-725\text{ cm}^{-1}$ fehlt beim ersten Glied der homologen Reihe der Cyclohexylglykoläther infolge Abwesenheit dieser Gruppe und gewinnt zunehmend an Intensität im Verlauf der homologen Reihe der *n*-Hexylglykoläther. Das Fehlen dieser Bande in den homologen Reihen der Benzyl- und Phenylglykoläther erklärt sich so, daß die Bande hier von den beiden starken Absorptionen der CH-Wagging-Schwingung des monosubstituierten Benzols überdeckt wird und so nur gelegentlich als schwache Schulter zwischen jenen erscheint.

Wir fanden in den IR-Spektren der synthetisierten Glykoläther eine vollständige Bestätigung ihrer Struktur. So beobachteten wir in der Reihe der Benzyl- und Phenylglykoläther die typischen Absorptionen monosubstituierter Benzole bei $689-795$, $734-752$, 1500 und 1600 sowie $3040-3050\text{ cm}^{-1}$. Die beiden Reihen unterschieden sich durch das zusätzliche Auftreten der Bande für aromatische Äther im Bereich von 1250 cm^{-1} zur Bande aliphatischer Äther bei $1110-1130\text{ cm}^{-1}$ im Falle der Phenyläther sowie durch charakteristische Intensitätsunterschiede der 1500 cm^{-1} -C=C-Valenzschwingungsbande. Außerdem treten, wie auch in den beiden anderen homologen Reihen, die Absorptionen der CH-Deformationsschwingungen bei 1370 und 1460 wie auch die CH-Valenzschwingung bei 2880 und 2950 cm^{-1} deutlich hervor.

Die versuchsweise Zuordnung¹⁶ von Banden im Gebiet $925-1055\text{ cm}^{-1}$ zur Cyclohexanstruktur können wir bestätigen. Nur bei unseren Cyclohexylglykoläthern erscheint in diesem Gebiet eine charakteristische Dreiergruppe von Banden. Die angegebenen Wellenzahlen sind von der Aufnahme der Spektren her mit einem Fehler von $\pm 10\text{ cm}^{-1}$, im Gebiet über 2000 cm^{-1} mit einem Fehler von $\pm 35\text{ cm}^{-1}$ behaftet. Die geringe Dispersion des NaCl-Prismas verbietet eine genauere Zuordnung der CH-Valenzschwingungsbanden.

Über die Spektren der symmetrischen Pentaerythritäther und die der Trimethylpentaerythritäther wird an anderer Stelle berichtet werden¹².

¹⁶ L. J. Bellamy, übersetzt von W. Brügel, „Ultrarotspektrum und chemische Konstitution“, Darmstadt 1955.

Experimenteller Teil¹⁷

A. Glykoläther

n-Octylglykol

In 60 g Äthylenglykol werden 5 g Na gelöst und mit 0,2 Mol n-Octylbromid 30 Min. am Rückfluß gekocht. Wichtig ist dabei intensive Durchmischung, die in diesem Fall mit einem Vibromischer erfolgte, weil sonst in der Hauptsache Glykol-dioctyl-äther entsteht. Die Reaktionsmischung wird anschließend mit Wasser versetzt, das abgeschiedene Öl mit Wasser gewaschen und destilliert. Ausb.: 19 g vom Sdp.₁₅ 124°, $n_D^{20} = 1,4364$.

n-Decylglykol

Analog der voranstehenden Verbindung.

Ausb.: 50%, Sdp.₁₅ 150°, $n_D^{20} = 1,4418$.

n-Amylglykol und n-Hexylglykol

Analog den voranstehenden Verbindungen. Beide Verbindungen wurden bereits auf andere Weise dargestellt. Bei der Aufarbeitung muß die wäßrige Lösung ausgeäthert werden. Ausb.: ca. 60%.

n-Amylglykol: Sdp.₁₅ 81°, $n_D^{20} = 1,4237$.

n-Hexylglykol: Sdp.₁₅ 97°, $n_D^{20} = 1,4288$.

Cyclohexylglykol

In 100 ml Cyclohexanol, das völlig frei von Phenol sein muß, werden 23 g Na (1 gAtom) gelöst und mit 100 g Äthylenchlorhydrin umgesetzt. Vor der Zugabe des Chlorhydrins läßt man soweit erkalten, daß die Mischung gerade noch nicht fest ist. Man erwärmt 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad, kocht anschließend unter Rückfluß bis zur neutralen Reaktion, destilliert das überschüssige Cyclohexanol soweit wie möglich ab, versetzt mit Wasser, wäscht die organische Phase mehrmals mit Wasser und trocknet sie mit Na₂SO₄. Bei der anschließenden Destillation trennt man von den gleichzeitig entstehenden Monocyclohexyläthern des Diglykols, Triglykols usw. 26 g (0,2 Mol) Cyclohexylglykol ab. Ausb.: 20%, Sdp.₁₅ 99°, $n_D^{20} = 1,4635$.

Glykoldiäther aus Monoäthern und Alkylhalogenid

In 100 ml absol. Diäthyläther werden 2,2 g Na-Staub eingetragen und 0,1 Mol Monoäther hinzugegeben. Nach Auflösen des größten Teils des Na-Staubes wird auf dem Wasserbad unter Rühren und Feuchtigkeitsaustausch am Rückfluß gekocht, bis auch der Rest gelöst ist. Es ist unzuweckmäßig, von vornherein zu rühren und zu erwärmen, da sich dann der Na-Staub zusammenballt. Man destilliert zwei Drittel des Lösungsmittels ab, fügt 0,1 Mol Alkylhalogenid (bei leicht flüchtigen 0,15 Mol) hinzu und destilliert bis zum Siedepunkt des Alkylhalogenids. Anschließend erwärmt man im Ölbad von 120° solange, bis ein Tropfen der Mischung, mit Wasser versetzt, nicht mehr alkalisch reagiert. Dann versetzt man mit 50 ml Petroläther, läßt mit feingepulvertem, frisch geglühtem CaCl₂ über Nacht stehen, filtriert durch ein feinporiges Filter, wäscht die Petrolätherlösung dreimal mit 30 ml Diglykol, dreimal mit Wasser, trocknet mit CaCl₂ und fraktioniert. Auf diese Weise wurden die in Tab. 2 aufgeführten Äther in 1/10 m-Ansätzen dargestellt.

¹⁷ Zur Reinigung von Äthern vgl. S. 919.

Tabelle 2. Glykoldiäther aus Monoäthern (R—OCH₂CH₂OH)

Lfd. Nr. s. a. Tab. 1	R	Halogenid	Ausbeute		Bruttoformel*
			g	%	
1	n-Amyl	Benzylchlorid	10	45	C ₁₄ H ₂₂ O ₂
2	n-Octyl	Benzylchlorid	11	42	C ₁₇ H ₂₈ O ₂
—	Benzyl	n-Octylbromid	—	—	—
9	Cyclohexyl	n-Nonylbromid	11	40	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
10	Cyclohexyl	n-Undecylbromid	10	34	C ₁₉ H ₃₈ O ₂
11	n-Hexyl	n-Butylbromid	11	54	C ₁₂ H ₂₆ O ₂
12	n-Hexyl	n-Nonylbromid	15	55	C ₁₇ H ₃₆ O ₂
13	n-Hexyl	n-Undecylbromid	17	57	C ₁₉ H ₄₀ O ₂

* Die angegebenen Bruttoformeln wurden durch C, H-Bestimmung bestätigt.

Glykoldiäther aus β-Chloräthyl-äthern und Alkoholat (Tab. 1, lfd. Nr. 7, 8, 2, 6 und 5)

a) In je 75 ml Cyclohexanol werden je 2,3 g Na in der Hitze gelöst, dann 0,1 Mol n-Butyl- (bzw. n-Hexyl-)β-chloräthyl-äther hinzugegeben und 25 Stdn. am Rückfluß unter Feuchtigkeitsausschluß gekocht (Ölbad 180°). Cyclohexanol wird zum größten Teil abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, mit Petroläther aufgenommen, gewaschen und getrocknet.

Nach Destillation: 8,3 g *Cyclohexyl-butyl-glykol* (41% d. Th., C₁₂H₂₄O₂ (200,4). Ber. C 71,9, H 12,1. Gef. C 70,8, H 11,8) bzw. 10,0 g *Cyclohexyl-n-hexyl-glykol* (44% d. Th., C₁₄H₂₈O₂ (228,5); Ber. C 73,6, H 12,4. Gef. C 73,6, H 11,9).

b) In 100 ml absol. Diäthyläther werden 2,3 g (0,1 Mol) Na-Staub eingetragen. Man versetzt dann mit 32 ml (0,2 m) n-Octanol in 5 Portionen im Verlauf von 1 Stde. Anschließend kocht man unter Rühren am Rückfluß bis zur vollständigen Lösung des Na. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand mit 17 g β-Chloräthyl-benzyl-äther 25 Stdn. am Rückfluß unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß erhitzt (Ölbad 170°). Aufarbeitung wie oben. Ausb.: 10 g *Benzyl-octylglykol* (38% d. Th.).

Analog wurden aus Phenyl-β-chloräthyl-äther vom Schmp. 28° *Phenyl-undecylglykol* (Ausb.: 34%) und *Phenyl-nonylglykol* (Ausb.: 42%) dargestellt.

Glykoldiäther aus β-Chloräthyl-äthern und Phenolat (Tab. 1, lfd. Nr. 3 und 4)

In einer Mischung von 20 ml absol. Methanol und 9,5 g (0,1 m) Phenol werden 2,3 g (0,1 gAtom) Na gelöst. Man fügt 14 g (0,1 Mol) β-Chloräthyl-butyläther (bzw. 17 g β-Chloräthyl-n-hexyl-äther) hinzu, destilliert das Methanol ab und erhitzt 25 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß am Rückfluß (Ölbad 170°). Aufarbeitung wie im vorstehenden Vers. beschrieben. Bei der Destillation wurden erhalten: 12 g *Phenyl-n-butylglykol* (62% d. Th.) bzw. 14 g *Phenyl-n-hexylglykol* (63% d. Th.).

β-Chloräthyl-n-hexyl-äther

Zu einer Mischung von 29 g (0,2 m) n-Hexylglykol und 16 g Pyridin wird unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 24 g reinem SOCl₂ in 15 ml CHCl₃ getropft. Nach dem Eintragen rührt man noch 30 Min., kocht anschließend unter Rückfluß bis zum Aufhören der SO₂-Entwicklung, ver-

setzt nach Abkühlen mit 70 ml Eiswasser, trennt das abgeschiedene Öl ab, extrahiert die wäßrige Schicht zweimal mit je 40 ml CHCl_3 und wäscht die mit dem Öl vereinigten Extrakte mit verd. HCl und Wasser. Die CHCl_3 -Lösung wird mit Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. Ausb.: 21 g (64%) vom Sdp. 174° , $n_D^{20} = 1,4312$. Analog wurden β -Chloräthyl-*n*-butyläther (Sdp. 153°) und β -Chloräthyl-benzyläther (Sdp.₂₀ 124°) dargestellt.

Zur Reinigung von Äthern

Die Verunreinigungen der dargestellten Glykoldiäther dürften in den meisten Fällen Hydroxylgruppen tragen. So verbleiben z. B. bei der Ätherspaltung durch Na, bei der Hydrolyse der Alkylbromide durch Feuchtigkeitsspuren und bei unvollständiger Umsetzung des Monoätheralkoholates Alkohole oder Alkoholate. Diese hydroxylhaltigen Substanzen sind wegen ihres hohen Siedepunktes oft schwierig abtrennbar. Daher wurden alle Reinigungsoperationen darauf abgestellt, sie soweit wie möglich vorher zu beseitigen. Aus diesem Grund wurde nach beendeter Reaktion nicht mit Wasser, sondern mit Petroläther versetzt, um etwa vorhandene Alkoholate nicht zu hydrolysieren, sondern als solche auszufällen. Frisch geglühtes, gepulvertes CaCl_2 wurde hinzugefügt, um hydroxylhaltige Substanzen zu absorbieren. Nach dem Stehen über Nacht lassen sich dann die leichtflüssigen Petrolätherlösungen der Diäther durch ein dichtes Filter klar filtrieren. Mehrmaliges Waschen der Petrolätherlösungen mit Diglykol entfernt dann in den meisten Fällen die Reste hydroxylhaltiger Verbindungen, gleichzeitig nimmt das Diglykol häufig den größten Teil der braunen Färbung des Reaktionsproduktes auf. Erst jetzt werden Reste Diglykol mit Wasser ausgewaschen, wobei man dem Waschwasser etwas Bisulfit zusetzt, um evtl. gebildete Aldehyde zu entfernen, dann wird mit CaCl_2 getrocknet und filtriert. Diese Art der Aufarbeitung führte in den meisten Fällen zum Ziel.

B. Pentaerythritäther

Pentaerythrit-tetraäthyläther (Tab. 1, lfd. Nr. 14)

55 g NaOH und 27 g (0,2 Mol) Pentaerythrit werden zusammen fein gepulvert und in 200 ml trockenes Toluol gestreut, um ein Zusammenbacken zu vermeiden. Dazu werden 100 g Diäthylsulfat gegeben und die Mischung bis zum Einsetzen der Reaktion gelinde erwärmt. Wenn die Reaktion nachläßt, werden nochmals 60 g gepulverte NaOH und 100 g Diäthylsulfat zugegeben. Man kocht dann noch unter Rühren 5 Stdn. am Rückfluß, fügt 500 ml Wasser hinzu und kocht unter kräftigem Turbinieren 1 Stde. Dann trennt man die Toluolschicht ab, wäscht 2mal mit Wasser, trocknet mit Na_2SO_4 und destilliert bei Normaldruck das Toluol ab. Man sammelt dann alles, was bei 13 mm Hg zwischen 115 und 130° übergeht. Diese Fraktion wird mit dem gleichen Volumen Petroläther versetzt und dreimal mit dem gleichen Volumen Diglykol gewaschen. Anschließend wäscht man 3mal mit Wasser, trocknet mit Na_2SO_4 und destilliert. Man erhält auf diese Weise ein Gemisch von Tetra- und Triäthyläther des Pentaerythrits, während die niedriger alkylierten Produkte ausgewaschen worden sind. Es wurden erhalten 25 g vom Sdp.₁₃ 117 — 126° , die zu 2,2 g Na-Staub in 150 ml absol. Äther gefügt werden. Bei Nachlassen der Gasentwicklung beginnt man zu rühren und zu erwärmen. Nach 20 Stdn. Rückfluß wird die warme Ätherlösung rasch filtriert, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Äthyljodid (0,15 m) am Rückfluß unter Feuchtigkeitsschluß bis zur neutralen

Reaktion erhitzt. Man versetzt mit 50 ml absol. Petroläther, dann mit frisch geglühtem CaCl_2 -Pulver und filtriert durch ein feinporiges Filter. Man wäscht mit Diglykol und Wasser; nach Destillation resultieren 18 g Tetraäthyläther (36% d. Th.).

Pentaerythrit-tetrapropyläther (Tab. 1, lfd. Nr. 17)

14 g Pentaerythrit und 50 g techn. KOH werden fein gepulvert und in ein Gemisch von 150 ml Xylol und 150 g Toluolsulfonsäure-n-propylester gestreut. Die Mischung wird unter kräftigem Rühren, das auch fortgesetzt werden muß, wenn sie teigig wird, auf einem Ölbad 20 Stdn. am Rückfluß gekocht. Man läßt dann auf etwa 90° abkühlen, versetzt mit 250 ml Wasser, rührt kräftig unter Erhitzen, bis das letzte Natriumtoluolsulfonat gelöst ist, und trennt die Xylolschicht im Scheidetrichter ab. Ohne zu waschen, wird das Xylol zunächst im Vak. einer Wasserstrahlpumpe abdestilliert, zuletzt auf dem siedenden Wasserbad. Zurück bleiben 20 g Öl, die zum größten Teil (18 g) bei 90—92° (0,2 mm) übergehen. Diese Fraktion wird mit 50 ml Petroläther versetzt und mehrmals mit Diglykol, dann mit Wasser gewaschen. Man destilliert den Petroläther ab und erhält nach Destillation ein Gemisch von Tetra- und Tripropylpentaerythrit, das in der beim Tetraäthyläther beschriebenen Weise mit n-Propyljodid nachalkyliert wird. Ausb.: 12 g (39% d. Th.).

Analog wurde der Pentaerythrit-tetrabutyläther (Tab. 1, lfd. Nr. 20) erhalten. Ausb.: 10 g (30% d. Th.).

Hier war eine zweimalige Nachalkylierung notwendig.

Dimethyl-pentaerythrit-dipentyläther (-dipropyläther) Tab. 1, lfd. Nr. 18 und 15

In 70 ml absol. Äther werden 2,3 g Na-Staub eingetragen und portionsweise mit einer Ätherlösung von 17 g Dimethyl-pentaerythrit vom Sdp. 34° versetzt. Wenn die Reaktion nachläßt, kocht man unter kräftigem Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 30 Stdn., destilliert den Äther ab und versetzt mit 15 ml n-Pentylbromid (bzw. n-Propyljodid). Am Rückfluß wird anschließend bis zur neutralen Reaktion erhitzt. Dann fügt man Wasser und Petroläther hinzu, wäscht 5mal mit Wasser, trocknet mit Na_2SO_4 und destilliert Petroläther und Reste des Alkylhalogenids im Vak. auf dem Wasserbad ab. Anschließend versetzt man den Rückstand mit 150 ml absol. Äther sowie mit 2,3 g Na-Staub und kocht 15 Stdn. unter Rühren am Rückfluß. Die warme Ätherlösung wird dann rasch durch ein grobes Filter gegossen, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit der gleichen Menge Alkylhalogenid wie vorher bis zur neutralen Reaktion erhitzt. Man versetzt mit 50 ml Petroläther sowie feingepulvertem CaCl_2 , läßt über Nacht stehen und filtriert durch ein feinporiges Filter. Nach dem Waschen mit Diglykol und Wasser wird mit CaCl_2 getrocknet und destilliert. Ausb.: 11 g Dimethyl-pentaerythrit-dipentyläther (36% d. Th.) bzw. 8 g Dimethyl-pentaerythrit-dipropyläther (32% d. Th.).

Trimethyl-pentaerythrit-nonyläther (-pentyläther) Tab. 1, lfd. Nr. 19 und 16

In 100 ml absol. Äther werden 2,3 g Na-Staub eingetragen und portionsweise mit 20 g (0,11 Mol) Trimethyl-pentaerythrit vom Sdp.¹² 103—104° versetzt. Nach Aufhören der Gasentwicklung kocht man unter Rühren 15 Stdn. am Rückfluß, destilliert den Äther ab und setzt 24 ml n-Nonylbromid (15 ml n-Pentylbromid) hinzu, nachdem zwei Drittel des Äthers

abdestilliert sind. Nach Absieden des restlichen Äthers wird am Rückfluß (Ölbad 120°) bis zur neutralen Reaktion erhitzt. Man versetzt mit Wasser und Petroläther, wäscht mit Wasser, Diglykol und wieder mit Wasser, trocknet mit frisch geglühtem CaCl_2 und destilliert. Ausb.: 17 g Trimethyl-pentaerythrit-nonyläther (56% d. Th.) bzw. 13 g Trimethyl-pentaerythrit-pentyläther (52% d. Th.).

Methylierung von Pentaerythrit

136 g Pentaerythrit und 100 g NaOH (nicht KOH!) werden in einem weithalsigen Literkolben mit 200 ml Wasser übergossen. Man setzt sofort einen Korkstopfen mit Rührer, Tropftrichter, Gasableitungsrohr und Thermometer auf und tropft zu der noch heißen Lösung unter kräftigem Turbinieren 180 ml Dimethylsulfat in einem solchen Tempo, daß die Temp. stets etwa 90 bis 100° beträgt. Ist alles eingetropft, so rührt man bis zum Erkalten der Lösung, überführt in einen Flüssig-flüssig-Extraktor und extrahiert erschöpfend mit 700 ml Äther, was etwa 2—3 Tage in Anspruch nimmt. Der Äther wird abgedampft und der Rückstand fraktioniert. Als konstant siedende Fraktionen wurden nach der dritten Destillation gewonnen:

13 g (7%) Trimethylpentaerythrit, Sdp.₁₂ 103—104°,

46 g (28%) Dimethylpentaerythrit, Sdp.₁₂ 139°, Schmp. 34°,

15 g (10%) Monomethylpentaerythrit, Sdp.₁₂ 183°, Schmp. 73°.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie* sei für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.