

## Äther-Ester und Diäther von Äthylenglykolen<sup>1, 2</sup>

Von

**R. Riemschneider, P. Groß und J. Sickfeld**

Aus dem Institut für Biochemie der Freien Universität Berlin

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Oktober 1967)

Für Untersuchungen über das Viskositäts— und Dichte— Temperatur-Verhalten und andere physikalische Eigenschaften wurden Äther-Ester und einige Diäther des Äthylenglykols synthetisiert. Die Verbindungen sind so ausgesucht, daß sie in einem experimentell leicht zugänglichen Temperaturbereich kinematische Viskositäten zwischen 1 und 15 cSt aufweisen.

Die Mono-*n*-alkyläther der Äthylenglykole wurden — entsprechend früheren Versuchen<sup>3</sup> — durch Umsetzung einer Lösung von Na in überschüssigem Glykol mit *n*-Alkylbromiden gewonnen (Vibromischer). Die in Tab. 1 genannten *n*-Alkylglykoläther-ester (Äther-Ester) synthetisierten wir aus 1,0 Mol Fettsäurechlorid der C-Zahl 6-14 und 1,5 Mol Äthylenglykol-mono-*n*-alkyläther (bzw. Tetramethylenglykol-mono-*n*-alkyläther) (*n*-Alkyl C<sub>2</sub> bis C<sub>6</sub>). Die beiden in Tab. 1 zuletzt beschriebenen Äther-Ester wurden aus Fettsäurechlorid und Di- bzw. Triäthylen-glykol-mono-äthyläther erhalten.

Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen einiger synthetisierter Äther-Ester (homologe Reihen) enthält Tab. 2, die Ergebnisse der Viskositätsmessungen der Diäther wurden schon früher veröffentlicht<sup>3</sup>. Die Auswertung der in Abb. 1 und 2 graphisch gegen *Z* (Kettengliederzahl =

<sup>1</sup> 12. Mitt. der Reihe „Konstitution und physikalische Eigenschaften“. Fortsetzung von Mitt. 9 und 8: Mh. Chem. **93**, 933, 922 (1962), vgl. auch Dissert. von J. Sickfeld, Berlin 1964, und P. Groß, Berlin 1961.

<sup>2</sup> 11. Mitt., Mh. Chem. **99**, 642 (1968).

<sup>3</sup> R. Riemschneider und P. Groß, 7. Mitt., Mh. Chem. **93**, 911 (1962), 3. Mitt., Mh. Chem. **90**, 783 (1959), und R. Riemschneider und W. M. Schneider, 2. Mitt., Mh. Chem. **90**, 500 (1959).

Tabelle 1. Synthetisierte *n*-Alkylglykoläther-ester (Äther-Ester)

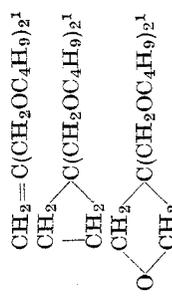
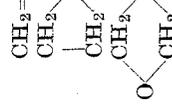
Äthyl-Ester	Sdp., ° C <sup>1</sup> (mm)	Ausb., % d. Th.	<i>n</i> <sub>D</sub> <sup>20</sup>	<i>R</i> <sub>M</sub> ber. <sup>3</sup>	Acyl, ber.	% gef.
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	120—121 (3)	64	1,4293	65,78	55,2	55,1
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	124—126,5 (2)	42	1,4318	70,43	57,8	57,7
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	134,5—136,5 (2,5)	64	1,4340	75,08	60,1	60,4
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	155—157,5 (2,5)	55	1,4380	84,37	64,0	64,2
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	172,5—174,5 (2,5)	62	1,4409	93,66	67,2	67,3
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	144—146,5 (2,5)	73	1,4369	79,72	67,3	67,4
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	152,5—155 (3,5)	55	1,4360	79,72	57,0	57,2
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	154—156,5 (4)	74	1,4353	79,72	51,8	51,8
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	166—167 (7)	60	1,4356	79,72	46,6	46,8
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	168—170 (5)	48	1,4374	84,37	49,3	49,0
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	173,5—174,5 (3,5)	68	1,4390	89,02	51,6	51,5
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	192—194 (4)	55	1,4421	98,31	55,8	55,6
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	207—208 (2,5)	66	1,4445	107,60	59,3	59,4
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -O-CO-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	154—155 (3)	65	1,4356	79,72	51,9	52,0
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -O-CO-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	140—141,5 (11)	54	1,4292	65,78	43,0	42,9
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	159,5—161,5 (3,5)	52	1,4358	76,83	51,6	51,7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CO-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	149,5—152 (1,5)	35	1,4362	73,96	35,8	35,6

<sup>1</sup> Unkorrigiert.

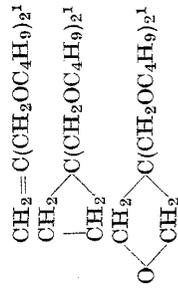
<sup>2</sup> Mittelwert aus 3 Bestimmungen.

<sup>3</sup> Unter Zuhilfenahme der Atom- und Atomgruppenrefraktionen von A. J. Vogel, J. Chem. Soc. [London] 1948, 607.

Tabelle 2.  $V$ - $T$ -Messungen der synthetisierten Äther-Ester

Verbindung	Viskosität in cSt bei			$\eta$	$T_1$ (°K)
	20° C	50° C	90° C		
$n$ -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	3,759	2,021	1,174	4,36	376,6
$n$ -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	4,478	2,367	1,329	4,27	387,8
$n$ -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	5,262	2,705	1,484	4,19	397,9
$n$ -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	7,233	3,522	1,850	3,99	420,1
$n$ -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	9,459	4,406	2,229	3,81	440,4
$n$ -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CO-O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3,747	2,050	1,175	4,35	376,9
$n$ -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	5,569	2,828	1,544	4,15	402,0
$n$ -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	6,343	3,152	1,685	4,08	410,6
$n$ -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	7,382	3,566	1,867	3,99	420,8
$n$ -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	9,842	4,516	2,274	3,80	442,3
$n$ -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	12,461	5,508	2,685	3,66	460,9
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	6,454	3,200	1,692	4,10	410,7
$n$ -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	6,20	3,10	1,65	4,09	409,2
$n$ -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	5,874	2,962	1,604	4,15	404,4
$n$ -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	5,608	2,857	1,559	4,13	402,8
$n$ -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	5,569	2,828	1,544	4,15	402,0
$n$ -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -O-CO-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	6,082	3,076	1,654	4,06	409,2
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	6,049	2,974	1,591	4,21	404,1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CO-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	6,061	2,935	1,572	4,28	402,3
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>2</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> <sup>1</sup>	—	1,311	0,815	4,34	346,9
	—	1,621	0,957	4,55	359,3
	—	2,427	1,293	4,61	383,7

Anhang:

1. Herstellungsvorschrift in der 10. Mitt. dieser Reihe<sup>1</sup>; vgl. auch l. c.<sup>5</sup>.

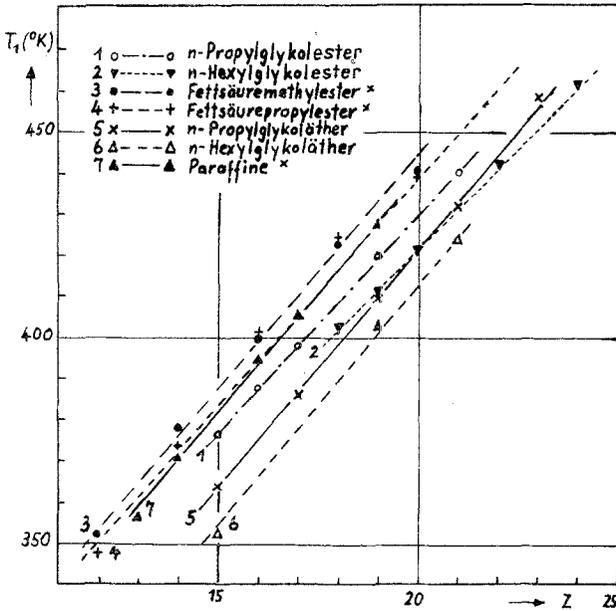


Abb. 1.  $T_1$ -Werte in Abhängigkeit von der Kettengliederzahl  $Z$ .

\* Berechnung der  $T_1$ -Werte und der „Steilheiten“  $n$  aus Literaturwerten der Viskosität für Fettsäuremethylester und Fettsäurepropylester: *C. W. Bonhorst, P. M. Althouse, H. O. Triebold, Ind. Eng. Chem. 40, 2379 (1948)*, für Paraffine: *F. O. Rossini, Selected Values of Physic. and Thermodyn. Prop. of Hydrocarbons and rel. Compounds, Pittsburg 1953*, and *A. K. Doolittle, J. appl. Physics 22, 1031 (1951)*.

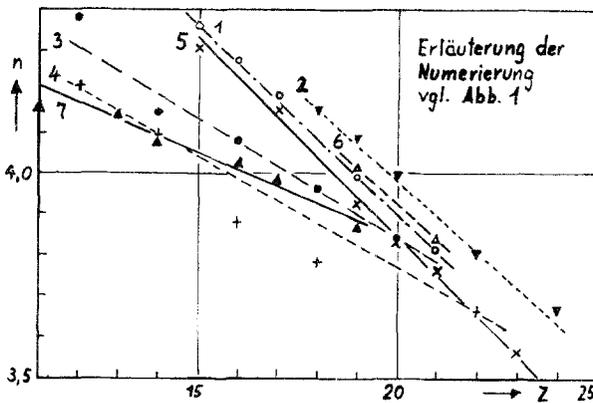


Abb. 2. „Steilheit“  $n$  in Abhängigkeit von der Kettengliederzahl  $Z$

(Summe der C-Atome und der Kettensauerstoffatome) dargestellten  $T_1$ - und  $n$ -Werte bestätigt frühere grundsätzliche Feststellungen von *Riem-*

*schneider* und *Groß*<sup>4</sup>. Die Dichtewerte der Ester des Äthylenglykol-mono-*n*-propyläthers und des Äthylenglykol-mono-*n*-hexyläthers sind bereits in der 9. Mitt. dieser Reihe<sup>1</sup> veröffentlicht und diskutiert worden.

### Experimenteller Teil<sup>5</sup>

#### Äthylenglykol-mono-*n*-hexyläther

In 60 g Äthylenglykol wurden 5 g Na gelöst und mit 0,2 Mol *n*-Hexylbromid  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß erhitzt (Vibromischer). Nach Versetzen der Reaktionsmischung mit Wasser wurde das abgeschiedene Öl gewaschen und destilliert. Ausb.: 61% Äthylenglykol-mono-*n*-hexyläther, Sdp.<sub>15</sub> 97°;  $n_D^{20} = 1,4288$ .

Die Eigenschaften weiterer, analog hergestellter Äthylenglykol- bzw. Tetramethylenglykol-mono-*n*-alkyläther, die für die Synthese von Äther-Estern benötigt werden, sind: Äthylenglykol-mono-*n*-propyläther, Sdp. 149—151°<sup>6</sup>, —*n*-butyläther, Sdp. 172°<sup>7</sup>, —*n*-pentyläther, Sdp.<sub>13,5</sub> 82—84°;  $n_D^{20} = 1,4241$ <sup>8</sup> in ca. 25% Ausb.; Tetramethylenglykol-mono-*n*-propyläther, Sdp.<sub>12</sub> 88—90°,  $n_D^{20} = 1,4255$  in ca. 65% Ausb.

#### *n*-Hexylglykol-*n*-butyläther

Zu 100 ml absol. Diäthyläther wurden 2,2 g Na-Staub und 0,1 Mol Äthylenglykol-mono-*n*-hexyläther vom Sdp.<sub>15</sub> 97° gegeben. Nach Auflösen der Hauptmenge des Na-Staubes wurde am Rückfluß unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß bis zur Auflösung des Restes gekocht (Wasserbad). Nach Abdestillieren von ca. 60% des Lösungsmittels wurden 0,15 Mol *n*-Butylbromid hinzugefügt und bis zum Siedepunkt des *n*-Butylbromids destilliert. Dann erwärmen wir im Ölbad von 120°, bis ein Tropfen der Reaktionsmischung beim Versetzen mit Wasser nicht mehr alkalisch reagierte. Nach Versetzen mit 50 cm<sup>3</sup> Petroläther (*PÄ*) — zur Ausfällung evtl. vorhandenen Alkoholats — ließen wir mit frischgeglühtem CaCl<sub>2</sub>  $\frac{1}{2}$  Tag stehen, um hydroxylhaltige Substanzen zu absorbieren, dann wurde filtriert, die *PÄ*-Lösung je 3mal mit 30 ml Diglykol und Wasser gewaschen, mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet und der frakt. Destillation unterworfen: Sdp.<sub>13</sub> 113°;  $D_D^{20} = 0,8449$ ;  $n_D^{20} = 1,4240$ .

#### *n*-Hexylglykol-*n*-nonyl- und -*n*-undecyläther

Darstellung analog vorstehender Vorschrift durch Zugabe von 0,1 Mol *n*-Nonyl- bzw. *n*-Undecylbromid zu einer Diäthylätherlösung von 2,2 g Na-Staub und 0,1 Mol Äthylenglykol-mono-*n*-hexyläther. Nach Aufarbeitung erhielten wir 60—62 g *n*-Hexylglykol-*n*-nonyläther vom Sdp.<sub>1,5</sub> 151°;  $D_4^{20} = 0,8451$ ;  $n_D^{20} = 1,4353$  bzw. *n*-undecyläther vom Sdp.<sub>1,5</sub> 171°;  $D_4^{20} = 0,8453$ ;  $n_D^{20} = 1,4390$ . Weitere physikalische Daten in der 9. und 7. Mitt. dieser Reihe<sup>1, 3</sup>.

<sup>4</sup> 6. Mitt. und 7. Mitt.: *R. Riemschneider* und *P. Groß*, Mh. Chem. **91**, 48 (1960), **93**, 911 (1962); *P. Groß*, Dissertat. Berlin 1961; 8. Mitt. *R. Riemschneider* mit *P. Groß*, Mh. Chem. **93**, 922 (1962).

<sup>5</sup> *J. Sickfeld*, Dissert. Berlin 1964; *P. Groß*, Dissert. Berlin 1961.

<sup>6</sup> Lit.: 149—102, l. c. 2. Mitt.<sup>3</sup>.

<sup>7</sup> Lit.: 171, l. c. 3. Mitt.<sup>3</sup>.

<sup>8</sup> Lit.:  $n_D^{20} = 1,4239$ , J. Chem. Soc. [London] **1950**, 462.

*Diäthylenglykol- und Triäthylenglykol-mono-äthyläther*

95,9 g (0,88 Mol) Äthylbromid wurden in kleinen Portionen unter Rühren zu einer Lösung von 20 g (0,87 Mol) Na in 318 g (3,0 Mol) Diäthylenglykol zugegeben. Nach 1stdg. Kochen unter Rückfluß wurde die Reaktionsmischung mit Wasser versetzt und 7mal ausgeäthert. Nach Trocknen der äther. Lösung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Abziehen des Äthers wurde das zurückbleibende, schwach gelb gefärbte Öl im Vak. destilliert (Sdp.<sub>13</sub> 90—105° C). Bei der Redestillation ging nach einem relativ großen Vorlauf der Diäthylenglykol-mono-äthyläther (24,1 g = 21% d. Th.) bei Sdp.<sub>12</sub> 89—93° C über (Lit.<sup>9</sup> Sdp.<sub>12</sub> 94° C),  $n_D^{20} = 1,4253$  (Lit.<sup>9</sup> 1,4273).

Da Diäthylenglykol-diäthyläther bei 22 mm zwischen 92 und 92,5° C siedet ( $n_D^{20} = 1,4115$ ), enthält die Hauptfraktion noch viel Diäther, der durch nochmalige Destillation wegen der nahe beieinanderliegenden Siedepunkte schwer zu entfernen war. Durch diese Verunreinigung ist auch der etwas zu niedrige Brechungsindex zu erklären. Da bei der weiteren Veresterung nur der Monoäther reagieren kann, wurde auf eine weitere zeitraubende und verlustreiche Reinigung des Produktes verzichtet.

Der analog aus 107 g Äthylbromid und 22,2 g Na in 450 g Triäthylenglykol synthetisierte Triäthylenglykol-mono-äthyläther siedet bei 13,5 mm zwischen 136—141° C;  $n_D^{20} = 1,4354$  (Lit.<sup>10</sup> 1,4380); Ausb. 40 g.

*n-Alkylglykoläther-ester (Äther-Ester)*

Die Darstellung der *n*-Alkylglykoläther-ester erfolgte durch Zugabe des Fettsäurechlorids zu dem entsprechenden Äthylenglykol-mono-*n*-alkyläther, wobei das Verhältnis von Monoäther zu Fettsäurechlorid jeweils etwa 1,5:1 Mol betrug. Die Reaktionsmischung wurde nach Abklingen der anfänglich starken HCl-Entwicklung noch 8 Stdn. auf 80—100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der überschüssige Monoäther im Vak. abgezogen und der zurückbleibende, gelb gefärbte Äthyl-Ester durch fraktionierte Destillation und Redestillation gereinigt. In Tab. 1 sind die Angaben über Ausbeuten, Siedepunkte, Brechungsindices, Molrefraktionen und Analysenergebnisse (Acylgehalte) zusammengestellt.

Die Resultate der CH-Bestimmungen stimmen innerhalb der üblichen Fehlergrenzen mit den berechneten Werten überein, und zwar sowohl für die Äther-Ester als auch für die anderen in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen.

*Acylbestimmung*

Ca. 1 g Äther-Ester wurde durch 2stdg. Kochen am Rückfluß mit 20 ml 0,5*n*-methanol. KOH verseift. Nach Abkühlen und Verdünnen mit dest. Wasser wurde unverbrauchtes KOH mit 0,5*n*-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegen Phenolphthalein zurücktitriert (Hauptversuch *HV*). Im Blindversuch (*BV*) wurden 20 ml 0,5*n*-methanol. KOH gegen 0,5*n*-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> titriert. Der Acylgehalt ergibt sich aus der Formel:

$$\% \text{ Acyl} = \frac{(BV - HV) \cdot 0,5 \cdot f \cdot F}{\text{g Einwaage}}$$

*f* = Faktor für 0,5*n*-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *F* = Faktor für den betreffenden Acylrest.

<sup>9</sup> *Beilsteins* Hb. Org. Chem. E III 1 (1958), S. 2096.

<sup>10</sup> *C. W. Tasker* und *C. B. Puhves*, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 1019 (1949) mit Patentliteratur.