

175. Siegfried Skraup und Lieselotte Hedler: Zum thermischen Verhalten der Glyptalharze

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg]

(Eingegangen am 28. Mai 1952)

Bei thermischer Zersetzung von Triglyceriden wird aus diesen 1 Mol. Säure abgespalten und so ein Propendiolester gebildet. Im bisherigen Untersuchungsbereich wird diese Stufe bei Glyptalharzen nicht überschritten. Triglyceride geeigneter Säuren spalten 2 Moll. Säure ab und liefern so Allenolester neben etwas Propargylester.

Das thermische Verhalten von Kunststoffen ist für ihre Darstellung, Verarbeitung und Haltbarkeit von entscheidender Bedeutung. Dessenungeachtet fehlen aber wissenschaftliche Untersuchungen darüber ziemlich ebenso wie experimentell gestützte Bemühungen um hierbei allgemein gültige Regeln. An dem technisch primär nicht bedeutsamen, aber methodisch günstigen Teilgebiet der Polyester und besonders der Glyptale haben wir eine entsprechende Klärung begonnen und berichten hier über erste Ergebnisse.

Zu den Vorgängen bei der Bildung der Polyester-Kunststoffe liegen Untersuchungen¹⁾ vor besonders über die Veresterungs-Geschwindigkeiten der verschiedenen Säure-Komponenten und Glyceridstufen. Durch Widerlegung anderer Hypothesen haben R. H. Kienle und A. G. Hovey²⁾ die Auffassung der Glyptale als reiner Polyester gestützt; ihre Zusammensetzung muß jedoch scheinbar noch immer nicht als restlos geklärt gelten, wenn ein Standardwerk wie das von J. Scheiber³⁾ abschnittsweise weitere Hypothesen über die Komponenten diskutiert.

Wir haben aus Glycerin und Phthalsäure bzw. Phthalsäure mit 25 Mol.-% Butter- oder Crotonsäure, unter Vermeidung von Temperatursteigerungen über 200°, drei Glyptale hergestellt und durch deren Verseifung und qualitative sowie quantitative Bestimmung der eingesetzten Bestandteile mit etwa 2% Genauigkeit bewiesen, daß solche Präparate reine, d. h. aus den unveränderten Komponenten bestehende Polyester sind, die weitgehend dem Typus des Triglycerides⁴⁾ entsprechen:

Milliäquivalente pro 1 g Glyptal

bei Harz mit	in Substanz isoliert	durch Verseifung gefunden	Glycerin bestimmt
Phthalsäure allein	9.05	8.96	10.6
„ + Buttersäure ..	8.80	9.00	9.7
„ + Crotonsäure ..	8.70	9.10	10.2

Um eine künstliche Alterung vorzunehmen bzw. den Veränderungen nachzugehen, welchen diese Polyester bei lang andauerndem Halten auf der Höchsttemperatur ihrer Darstellung unterliegen, haben wir die drei genannten „Grund-

¹⁾ K. Hamann, *Angew. Chem.* **62**, 325 [1950] u. dort zit. Literatur.

²⁾ *Journ. Amer. chem. Soc.* **51**, 509 [1929].

³⁾ *Chemie und Technologie der künstlichen Harze*, Leipzig 1943, S. 617.

⁴⁾ Der noch nicht veresterte Anteil von 15–20% der Säure-Äquivalente geht bei der nachfolgenden Temperung weiter zurück; bei unserer Probenahme nach 40 Stdn. ist aber überall die thermische Krackung des Polyesters schon merkbar (s. u.).

Tafel. Bestimmung der Komponenten in Glyptalharzen

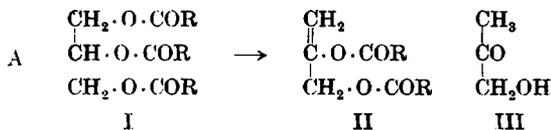
1 g Einwaage bei	Milliäquiv. freie Säure	Milliäquiv. Ester	g Phthalsäure	g Buttersäure od. Crotonsäure	g Glycerin	g Glycerin + Acetol
reinem Glyptalharz						
Grundharz	1.85	7.04	0.715	—	0.331	—
40 stdg. Temperung ..	—	8.67	0.666	—	0.180	—
190 „ „ ..	—	9.15	0.703	—	0.057	0.333
Buttersäureharz						
Grundharz	1.14	7.90	0.550	0.198	0.297	—
40 stdg. Temperung ..	0.20	8.80	0.564	0.179	0.245	—
190 „ „ ..	0.32	7.96	0.523	0.127	0.184	—
Crotonsäureharz						
Grundharz	1.18	7.85	0.535	0.188	0.315	—
40 stdg. Temperung ..	0.42	9.00	0.579	0.185	0.265	—
190 „ „ ..	—	8.42	0.536	0.088	0.0495	0.310

harze“ unter Stickstoff im offenen Gefäß auf 204° ($\pm 2^\circ$) erhitzt, wobei nur minimale Gewichtsänderung und insbesondere keine Kohlendioxid-Entwicklung auftrat, so daß wir schon daraus auf die völlige Unversehrtheit der Säureanteile schlossen. Nach 40- und 190stdg. Temperung wurden die Proben untersucht, d.h. durch die Carboxyl-Endgruppen-Bestimmung in Pyridin-Lösung und nachfolgende Verseifung die Komponenten bestimmt. Die dabei erhaltenen Zahlenwerte sind in der nebenstehenden Tafel zusammengestellt.

Es zeigt sich, daß auch bei lang anhaltendem Erhitzen die Phthalsäure nach Art und Menge ganz, die Buttersäure weitgehend unverändert geblieben ist, ebenso die nach der Verseifung gefaßte Crotonsäure als solche (ihre deutliche Abnahme der Menge nach ist Gegenstand einer z.Zt. laufenden Untersuchung). Um so auffälliger ist der eindeutige Rückgang des Glyceringehaltes, der beim reinen Glyptal nach 40 Stdn. auf 57%, nach 190 Stdn. auf 17% seines Ursprungswertes gesunken ist. Diese Abnahme ist bei dem mit Buttersäure kombinierten Ester geringer, bei dem crotonsäurehaltigen nach 40 Stdn. ebenso, um aber nach 190 Stdn. den Wert beim reinen Glyptal einzuholen.

Die Deutung der hier aufgetretenen Veränderung der Gly-

cerin-Komponente sahen wir in der verbreitetsten thermischen Reaktion der Ester, einer Spaltung nach F. Krafft in freie Säure und ein Äthylen⁵⁾, welche von einem Triglycerid in erster Stufe, d. h. unter Abspaltung nur eines Moleküls Säure, zu einem Enddiester II des Acetols (III) führen müßte:



Das Acetol konnten wir nun nach der Verseifung des (seine Endiolform enthaltenden) Polyesters eindeutig nachweisen: mit dem azeotropen Pyridin-Wasser-Gemisch, das wir nach unserer Verseifungsweise (s. Beschreibung der Versuche) abtrieben, destilliert das Acetol quantitativ über und ist im Destillat durch positive Fehling-Reaktion und als *p*-Nitro-phenyl-hydrizon⁶⁾ vom Schmp. 189° (Mischprobe) leicht zu identifizieren.

Seiner Menge nach wurde es auf 1 g des 190 Stdn. erhitzten Glyptals zu 0,536 g Nitrophenylhydrizon erhalten, d. h. mit 86,5% des „fehlenden“ Glyceringehaltes. Daß sich aber auch in den an 100 fehlenden 14% keine unbeachtete Komponente verbirgt, glauben wir durch eine Oxydation zur „Glycerin“-Bestimmung dargetan zu haben, die ohne Abdestillieren des Pyridin-Wasser-Acetol-Gemisches vorgenommen wurde und die völlige Übereinstimmung mit dem ursprünglichen Glyceringehalt ergab (s. die letzte Spalte der Tafel). (Das Oxydationsäquivalent bis zu Kohlendioxyd und Wasser für beide Stoffe, Glycerin oder Acetol, ist dasselbe, 3½ O₂ je Mol.⁷⁾).

Neben noch unverändertem Ausgangsglycerid enthalten alle unsere Präparate also lediglich diese Krackungsstufe, bei der ein Drittel der veresterten Säure frei geworden ist, und wir kommen so zum zweiten allgemeinen Ergebnis: die nach ihrer Bildung als reine Polyester zu betrachtenden Glyptalharze spalten bei längerem Erhitzen innerhalb je eines Glycerinmoleküls ein Mol. Säure ab und bilden so eine Acetol-enolester-Gruppierung (Typ II).

Einen solchen Endiolester, der in den getemperten Harzen ja als Polyester eingebaut ist, in Substanz zu fassen, konnte nur von Glyceriden einwertiger Säuren aus gelingen. Das Triglycerid der Phenoxyessigsäure zersetzte sich bei 340° im Stickstoffstrom praktisch quantitativ in 1 Mol. freie Phenoxyessigsäure und den gesuchten Di-phenoxyessigeste des Acetolenols (II, R = C₆H₅O·CH₂-), der im Vakuum destilliert die erwartete Verseifungszahl und bei saurer Verseifung das als *p*-Nitro-phenylhydrizon⁶⁾ identifizierte Acetol ergab.

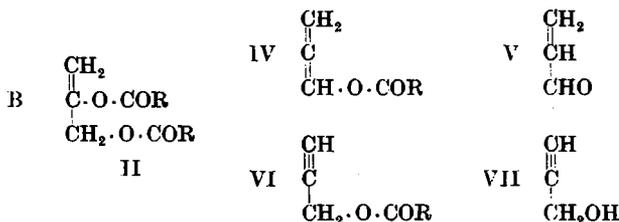
Zur Wahl gerade der Phenoxyessigsäure waren wir durch die Ergebnisse einer Untersuchung mit H. Uelzmann⁸⁾ gekommen, über welche demnächst gesondert berichtet wird. Sie hatte am thermischen Verhalten von Estern des einfachsten Glykols zur Aufstellung der sogenannten Skraup-Uelzmannschen Regel geführt, nach welcher die thermische Veränderlichkeit von Estern der Decarboxylierungs-Geschwindigkeit der veresterten Säure selbst symbat läuft.

⁵⁾ Zersetzung des Walrats: B. 16, 3019 [1883]. ⁶⁾ B. 60, 484 [1927].

⁷⁾ Daher sichert nur eine qualitativ einwandfreie Identifizierung des Glycerins in den Grundharzen, wie sie im Versuchsteil z. B. als Tribenzoat erfolgt, vor dem Übersehen des Krackungsbeginnes.

⁸⁾ Dissertat., Würzburg 1950; Diplomarbeit, Würzburg 1949.

Dieser Regel entsprechend erfährt nun das Triglycerid der Brenzschleimsäure⁹⁾ über die bei den Glyptalen oder dem Phenoxyessigsäure-glycerid erhaltene erste Stufe hinaus eine Abspaltung von zwei Moll. Säure unter Bildung eines Monoestergemisches, in welchem der Brenzschleimsäureester des Allenols (entspr. IV) vorwaltet, zu etwa $\frac{1}{6}$ aber der Ester des Propargylalkohols (entspr. VI) enthalten ist.



Der letztgenannte ermöglicht als Acetylen-Derivat seine Isolierung aus dem Estergemisch in Form seines Silberacetylids und ist daraus regeneriert durch Analyse und Refraktion gekennzeichnet, sowie durch Verseifung, Isolierung des freien Propargylalkohols, Überführung in dessen 3-Nitro-phthalestersäure¹⁰⁾ und deren Titration, Schmelzpunkt und Mischprobe eindeutig identifiziert. Der Allenolester IV ist durch sein Verseifungsäquivalent und seine Überführung in Acrolein (V) bzw. dessen 2.4-Dinitro-phenylhydrazon¹¹⁾ in seiner Konstitution erwiesen.

Es sei ausdrücklich festgestellt, daß für diese zweite Stufe der Krafftischen Spaltung von Triglyceriden sich in unseren getemperten Polyestern keinerlei Anhaltspunkt ergab. Ein Stickstoffstrom bei ihrer Verseifung entführte in die *p*-Nitro-phenylhydrazin-Vorlage immer nur das oben behandelte (der ersten Krackstufe entsprechende) Acetol frei von Acrolein; der mit ammoniakalischer Silber-Lösung leicht zu führende Nachweis von Propargylalkohol (VII) war immer negativ: in monomerer Form lagen die Typen IV oder VI also bestimmt nicht vor. Der experimentellen Prüfung, ob sie bereits als Polymerisate in unseren Präparaten eingebaut sein könnten — wir bezweifeln es bei sorgfältiger Temperaturregelung während der Temperung —, wird zur Zeit nachgegangen. Für die Erklärung aber der in der technischen Literatur vielfach genannten stark exothermen Reaktionen bei der Glyptalgewinnung unter teilweise geringfügigen Überhitzungen möchten wir ganz ausgesprochen Hitzepolymerisationen der hier nachgewiesenen ungesättigten Estertypen IV und VI, vielleicht schon II, in Anspruch nehmen. Soweit darüber bisher Ansichten geäußert wurden, hat man „zu weitgehende“ Veresterungen ins Auge gefaßt. Veresterungen von Alkohol und freier Säure entwickeln je Esteräquivalent nur etwa 2—3 Calorien, bei Verwendung von Säureanhydriden etwa 10 Calorien, denen nach unserer Auffassung aber beim Auftreten von Äthylen- oder gar Acetylenpolymerisationen deren Größenordnungsmäßig überlegene Wärmeabgaben — von 20 bis 40 Calorien je Doppelbindung¹²⁾ oder 49 Calorien beim Acetylen¹³⁾ — gegenüberstehen.

⁹⁾ Diese spaltet unter Atmosphärendruck bei etwa 185°, Phenoxyssäure bei etwa 285° Kohlendioxyd quantitativ ab.

¹⁰⁾ Die von Lennartz (C. 1943 II, 29) zur Identifizierung von Terpenalkoholen ausgearbeitete Methode ist auch auf die einfachen Alkohole übertragbar, wenn diese und das Lösungsmittel Pyridin vollkommen getrocknet sind.

¹¹⁾ Hopkin u. Williams, Org. reagents for org. analysis 1944, S. 123.

¹²⁾ Über Polymerisationswärmen vergl. C. 1951 II, 2049.

¹³⁾ Z. B. P. Schläpfer u. M. Brunner, Helv. chim. Acta 13, 1125 [1930]: Polymerisationswärme von Acetylen zu Benzol 49 kcal je Mol. C₂H₂ — natürlich soll damit keine Polymerisation von Propargylestern gerade zu Aromaten vorher behauptet werden.

Im vorstehenden glauben wir die Primärreaktion bei thermischer Zersetzung der Glyptale, gewissermaßen ihre Alterungsreaktion, im Sinne der Reaktion A und der Ausbildung des Endiolesters dargetan zu haben. Wie weit diese durch Kombination mit neuen Säuren (oder Alkoholen) verändert werden kann, wie sie bisher überwiegend aus rein wirtschaftlichen Gründen zur Veränderung der Löslichkeitsverhältnisse oder zur Ausnützung der in den Komponenten vor der Veresterung schon eingebrachten Eigenschaften (Polymerisations-Neigung der Leinölsäuren und ähnliches) gewählt wurden, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen und im hier Mitgeteilten bereits angedeutet: Wie die Tafel zeigt, übt beispielsweise der Einbau von Buttersäure geradezu einen Alterungsschutz aus, der Einfluß der Crotonsäure ist sichtlich komplizierter. Es darf offenbar von der an sich bescheidenen Methodik einer möglichst weit getriebenen qualitativen und quantitativen Bestimmung der vorliegenden Komponenten auch für praktische Anwendungen auf diesem Gebiete noch einiges erwartet werden.

Beschreibung der Versuche¹⁴⁾

Die Darstellung der Glyptale erfolgte in Anlehnung an W. Smith¹⁵⁾, indem je 25 g Glycerin mit 50 g Phthalsäureanhydrid allein oder mit 38 g Phthalsäureanhydrid und 15 g Buttersäure bzw. 15 g Crotonsäure im Stickstoffstrom langsam auf 180° erhitzt, etwa 5–6 Stdn. bei 180–185° und noch 2 Stdn. bei 205° gehalten wurden; im Destillat fanden sich nur beim ersten Beispiel 0.01 g Acrolein (2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 165°). Das „Grundharz“ aus Phthalsäure allein erstarrt zu hellgelblicher, glasiger Masse, die unschwer zerreiblich und in Pyridin löslich ist, die kombinierten Grundharze sind hochviscose, in Pyridin lösliche Flüssigkeiten.

Die Temperung erfolgte unter Überleitung von Stickstoff bei 204° (Regelung auf $\pm 2^\circ$) über 40 bzw. 190 Stdn., während deren keine Kohlendioxid- oder Aldehyd-Bildung nachzuweisen war. Das reine Phthalatharz ist schon nach den ersten 40 Stunden zu harten, braunen, nicht mehr leicht pulverisierbaren Klumpen erstarrt, nicht mehr in Pyridin löslich und durch das längere Erhitzen äußerlich nicht mehr verändert. Die kombinierten Harze sind nach 40 Stdn. zu braunen, plastischen, pyridinlöslichen Massen geworden, nach 190 Stdn. hart, kaum mehr zerreiblich und nur beim Buttersäureharz, nicht beim Crotonsäureharz, noch pyridinlöslich.

Die Analyse der Glyptale und solcher Polyester allgemein ist von H. Silberzahn¹⁶⁾ kritisch bearbeitet und auf Grund seiner Ergebnisse folgendermaßen durchgeführt worden: Nach der Auflösung in Pyridin erfolgt mit wäßr. $n/_{10}$ NaOH die Carboxyl-Endgruppen-Bestimmung, daran anschließend mit wäßr. n NaOH durch 2 stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad die Verseifung. Während derselben durchgeleiteter Stickstoff treibt das gebildete Acetol (III) in vorgelegtes *p*-Nitro-phenylhydrazin-Reagens über. Das Nitrophenylhydrazon⁶⁾ des Acetols, aus Methanol umkristallisiert, zeigt den Schmp. 189° (Mischprobe); Acrolein ist dabei nicht nachweisbar.

Bei den in Pyridin unlöslichen Harzen muß die Carboxyl-Bestimmung entfallen; die Verseifung durch wäßr. Lauge wird selbst hier durch Pyridinzusatz wesentlich beschleunigt.

Nach der Neutralisation (Ester-Titration) wird — nach einer, bisher immer negativ ausgefallenen Probe auf Propargylalkohol mittels ammoniakal. Silber-Lösung — mit etwas

¹⁴⁾ Im einzelnen wesentlich ausführlicher in der Dissertat. von L. Hedler, Würzburg 1952.

¹⁵⁾ Nach I. Scheiber, Chemie und Technologie der künstlichen Harze, Leipzig, 1943, S. 148. ¹⁶⁾ Diplomarbeit, Würzburg 1948.

Wasserzusatz das Pyridin abdestilliert (wobei vorhandenes Acetol mit übergeht), durch Ansäuern die Phthalsäure ausgefällt und gewogen. Ihrer Löslichkeit¹⁷⁾ in der Mutterlauge entsprechend ist nach deren Volumen der Korrekturwert zuzurechnen; qualitativ wird die Phthalsäure durch Äquiv.-Gew.-Bestimmung identifiziert:

$C_5H_6O_4$ (166.2) Gef. Äquiv.-Gew. 83 (titrimetr. mit n_{10} KOH)

Die flüchtigen Säuren unserer kombinierten Harze waren durch Wasserdampfdestillation abzutrennen. Zur Glycerin-Bestimmung u. -Kennzeichnung wird die wieder alkalisch gemachte Flüssigkeit nach Schotten-Baumann benzooyliert (wobei wir hier bisher immer nur das Glycerintribenzoat vom Schmp. 76° faßten), mit Benzol aufgenommen und der Abdampfrückstand des Benzols nach Verseifen mit 5*n* KOH und etwas Pyridin der von H. Meyer¹⁸⁾ vorgeschlagenen Oxydation mit saurer Bichromat-Lösung unterworfen, welche das Glycerin so quantitativ in Kohlendioxyd und Wasser überführt, während die Benzoesäure — im Gegensatz zur Phthalsäure¹⁹⁾ — dabei ganz unangegriffen bleibt.

Grundharz aus Phthalsäure allein. Analysenergebnisse: 1.4860 g Sbst.: 27.30 ccm n_{10} KOH in Pyridin (kalt) + 10.70 ccm *n* KOH (heiß). 3.0356 g Sbst.: 2.200 g Phthalsäure (darin 0.3535 g Korrekturwert). 0.7687 g Sbst.: 24.60 ccm Bichromat-Lösung (74.564 g/l). Je 1 g Sbst. gef. 1.84 Milliäquiv. freie Säure, 7.20 Milliäquiv. Ester, 0.724 g Phthalsäure, 0.320 g Glycerin. Die Ergebnisse der übrigen Bestimmungen sind in der Tafel angeführt, die analytischen Einzelheiten im übrigen in der in Fußn. ¹⁴⁾ genannten Dissertation.

Phenoxyessigsäure-triglycerid

Diese Verbindung wurde glatt erhalten, als 8 g Glycerin mit 84 g Phenoxyessigsäure bei 150°/25 Torr bis zur völligen Entfernung des gebildeten Wassers erhitzt wurden. Aufnahme in Benzol und übliche Verarbeitung gaben das reine Triglycerid als farbloses Kristallpulver vom Schmp. 68°.

$C_{27}H_{26}O_9$ (494.5) Ber. Äquiv.-Gew. 164.8
Gef. Äquiv.-Gew. 165 (titrimetr. mit n_2 KOH)

Wird der gleiche Ansatz ohne Vakuum unter Stickstoff auf 150—170° erhitzt, entsteht der Diester des Glycerins als zähe Flüssigkeit.

$C_{19}H_{21}O_7$ (361.4) Ber. Äquiv.-Gew. 180.7
Gef. Äquiv.-Gew. 180 (titrimetr. mit n_2 KOH)

Aus 10 g des Triglycerides wurden durch Zersetzung im Säbelkolben unter Stickstoff bei 340° in 25 Min. außer 2.5 g freier Phenoxyessigsäure 4.5 g des Acetolenol-diphenoxyessigsäureesters (II, R = $C_6H_5O \cdot CH_2$) vom Sdp.₂₆ 170° erhalten; Reinausb. 65% d. Theorie.

$C_{19}H_{18}O_6$ (342.3) Ber. Äquiv.-Gew. 171.2
Gef. Äquiv.-Gew. 173 (titrimetr. mit n_2 KOH)
Gef. Mol.-Gew. 321 (durch Bromaufnahme)

Der Ester II ließ beim Kochen mit 25-proz. Schwefelsäure mit den Dämpfen flüchtig, aber auch in der Flüssigkeit selbst, das Acetol entstehen welches als *p*-Nitro-phenylhydrazon⁶⁾ vom Schmp. 189° gefaßt wurde; Mischprobe Schmp. 189°.

Brenzschleimsäure-triglycerid

Aus Glycerin und freier Brenzschleimsäure entsteht auch bei 120°/25 Torr nur der Diester als zähes Öl.

$C_{13}H_{12}O_7$ (280.2) Ber. Äquiv.-Gew. 140.1
Gef. Äquiv.-Gew. 140 (titrimetr. mit n_2 KOH)

¹⁷⁾ 0.085-normal nach J. Knox u. M. B. Richards, Journ. chem. Soc. London **115**, 517 [1919].

¹⁸⁾ Nachweis und Bestimmung organ. Verbindungen, Berlin 1933 II, 43.

¹⁹⁾ Vergl. R. Fittig u. P. Bieber, A. **156**, 242 [1870].

Das Triglycerid entsteht erst aus 8 g Glycerin in 120 g Pyridin und etwas Benzol bei langsamem Zugeben von 34 g Furoylchlorid in Benzol bei 0–10°. Ausb. 100% d.Th.; Schmp. 96°.

$C_{18}H_{14}O_6$ (374.3) Ber. Äquiv.-Gew. 124.8
Gef. Äquiv.-Gew. 122 (titrimetr. mit $n/2$ KOH)

Bei der thermischen Zersetzung von 38 g des Brenzschleimsäure-triglycerides bei 347° innerhalb 3 Stdn. verharzten 21 g des Materials, und decarboxylierten sich 7 g der freien Brenzschleimsäure. Das Destillat gab an Bicarbonat-Lösung noch 2 g freie Brenzschleimsäure ab und stellte dann einen Monoester der erwarteten Zusammensetzung $C_4H_3O \cdot CO \cdot O \cdot C_3H_3$ (IV+VI, R = C_4H_3O) dar.

$C_8H_6O_3$ (150.1) Ber. Äquiv.-Gew. 150.1
Gef. Äquiv.-Gew. 148 (titrimetr. mit $n/2$ KOH)

Das Estergemisch wird in Äther mit ammoniakal. Silbernitrat-Lösung geschüttelt, wobei sich zwischen den Schichten ein voluminöser, gut filtrierbarer Niederschlag bildet.

Die äther. Schicht hinterläßt dann 5.0 g des nunmehr reinen Brenzschleimsäure-allenylesters (IV, R = C_4H_3O).

$C_8H_6O_3$ (150.1) Ber. Äquiv.-Gew. 150.1
Gef. Äquiv.-Gew. 148 (titrimetr. mit $n/2$ KOH)

Seine Spaltung mit 25-proz. Schwefelsäure liefert reichlich Acrolein, gefaßt in Form seines 2.4-Dinitro-phenylhydrazons vom Schmp. 165°; Mischprobe Schmp. 164°. Eine Untersuchung über die Eigenschaften solcher Allenolester allgemein ist begonnen.

Aus dem gebildeten Silberacetylid (s. oben) wird durch gesättigte Kaliumcyanid-Lösung in einer Menge von 0.55 g der Brenzschleimsäure-propargylester (VI, R = C_4H_3O) regeneriert; $n_D^{20} = 1.5045$.

$C_8H_6O_3$ (150.1) Ber. Äquiv.-Gew. 150.1
Gef. Äquiv.-Gew. 147 (titrimetr. mit $n/2$ KOH)

Ein aus Furoylchlorid und Propargylalkohol in Pyridin erhaltenes Vergleichspräparat zeigte den Sdp.₂₅ 125° und $n_D^{20} = 1.5047$ und richtige Verseifungszahl.

$C_8H_6O_3$ (150.1) Ber. Äquiv.-Gew. 150.1
Gef. Äquiv.-Gew. 152 (titrimetr. mit $n/2$ KOH)

Die Hauptmenge des aus dem gekrackten Glycerid isolierten Acetylen-Derivates wurde mit 2n NaOH verseift und aus der Lösung mit ammoniakal. Silber-Lösung der Propargylalkohol in Form seines Acetylides isoliert. Dieses ließ, mit konz. Kaliumcyanid-Lösung zersetzt, den Propargylalkohol in Substanz fassen. Mit 3-Nitro-phthalsäureanhydrid¹⁹⁾ wurde eine Estersäure vom Schmp. 174° und dem Äquiv.-Gew. 247 erhalten, welche durch Mischprobe und alle anderen Eigenschaften als völlig identisch mit einem aus dem 3-Nitro-phthalsäureanhydrid und Propargylalkohol²⁰⁾ gewonnenen Vergleichspräparat erkannt wurde.

$C_{11}H_7O_6N$ (249.2) Ber. Äquiv.-Gew. 249.2
Gef. Äquiv.-Gew. 247 (Präp. aus Krackvers., titrimetr. mit $n/2$ KOH)
Gef. Äquiv.-Gew. 250 (Vergl.-Präp., titrimetr. mit $n/2$ KOH)

²⁰⁾ Freundlichst überlassen von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen.