

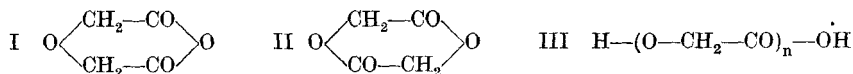
Darstellung und Eigenschaften von Glykolid

VON FRIEDRICH ANDREAS, RUDOLF SOWADA und JOACHIM SCHOLZ

Inhaltsübersicht

Es wird eine Zusammenfassung über Darstellung, Eigenschaften und Umsetzungen von Diglykolid sowie von Polyglykolsäure gegeben.

Von der Glykolsäure als der einfachsten Monohydroxycarbonsäure, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, sind theoretisch 3 Anhydride zu erwarten:



Die Verbindung I wird Diglykolsäureanhydrid genannt¹⁾, sie soll hier nicht besprochen werden. Verbindung II heißt richtig Diglykolid¹⁾ und ist ein cyclischer doppelter Ester der Glykolsäure. Ein eigentliches Polyglykolid gibt es nicht, sondern nur eine Polyglykolsäure²⁾³⁾, die an den Enden die Elemente des Wassers trägt (Verbindung III). Leider werden in der chemischen Literatur sowohl Verbindung II als auch Verbindung III als Glykolid bezeichnet, was leicht zu Verwechslungen Anlaß geben kann.

1. Darstellung

1.1. Darstellung von Diglykolid

Das Diglykolid bildet sich beim Erhitzen von Glykolsäure im Vakuum³⁻⁹⁾. Auf diese Weise ist es erstmalig von HEINTZ 1859 dargestellt

¹⁾ BEILSTEIN, Handbuch, 4. Aufl. Bd. **19**, 153 (1934).

²⁾ W. H. CAROTHERS, G. L. DOROUGH u. F. J. VAN NATTA, J. Amer. chem. Soc. **54**, 761 (1932).

³⁾ A. SCHÖBERL u. G. WIEHLER, Liebigs Ann. Chem. **595**, 112, 125 (1955).

⁴⁾ W. HEINTZ, Pogg. Ann. Chem. u. Phys. **109**, 484 (1860); Jahresber. Fortschr. Chem. 1859, 362.

⁵⁾ C. A. BISCHOFF u. P. WALDEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 262 (1893).

⁶⁾ C. A. BISCHOFF u. P. WALDEN, Liebigs Ann. Chem. **279**, 45 (1894).

⁷⁾ R. ANSCHÜTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 560 (1893).

⁸⁾ C. BOETTINGER, Chem.-Ztg. **24**, 619 (1900).

⁹⁾ Amer. Pat. 2676945, Chem. Abstr. **48**, 11111 (1954).

worden, wenn auch nur in sehr geringer Menge, die keine sichere Identifizierung ermöglichte⁴⁾. Eine Darstellungsmethode für das Diglykolid besteht im Erhitzen von Alkalisalzen der Halogenessigsäuren unter Stickstoff im Vakuum auf dem Ölbad^{5) 10)}. Die Reaktion beginnt bei 250 bis 260 °C und ist bei 280–300 °C beendet. Die Ausbeute beträgt allerdings nur 20%. Sie läßt sich wesentlich steigern, wenn man das trockene Salz, welches die Wärme nur wenig leitet, mit metallischem Kupfer vermenget: Ein Gemisch von Natriumchloracetat—Kupfergaze—Kupferspäne im Gewichtsverhältnis 1 : 0,33 : 3 liefert bereits eine Diglykolidausbeute von 72%. Kaliumacetat—Kupferspäne im Gewichtsverhältnis 1 : 2,5 geben eine Ausbeute von 73%¹⁰⁾.

Beider trockenen Destillation von Chloracetyl-polyglykolsäure [s. u.¹¹⁾] oder von Polyglykolsäure^{4) 5) 6) 10) 12)} bildet sich, im letzteren Fall mit einer Ausbeute von 10%, ebenfalls Diglykolid. Die Ausbeute hieran läßt sich durch Beimischung von metallischem Kupfer auf 30% erhöhen¹⁰⁾.

Diglykolid tritt ferner neben etwas Polyglykolsäure bei der Lichtspaltung von Halogenessigsäuren mit UV-Licht in Benzol bei Zimmertemperatur auf¹³⁾.

Die Gewinnung von trockenem Natriumchloracetat¹⁰⁾:

Man neutralisiert unter Rühren und Kühlen mit Eis 189 g Chloressigsäure in 100 cm³ Methanol mit einer Lösung von 85–90 g Ätznatron in 450 cm³ Methanol. Wenn die Flüssigkeit nur noch schwach sauer ist, unterbricht man die Neutralisation, filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Äther. Ausbeute an trockenem Salz 85–90% d. Th.

Oder¹⁴⁾: Man verreibt äquivalente Mengen Chloressigsäure und wasserfreie Soda in einem Porzellanmörser innig, bis die CO₂-Entwicklung beendet ist und trocknet das Salz; Ausbeute quantitativ.

Trockene Destillation von Natriumchloracetat¹⁰⁾:

Man erhitzt 50 g Natriumchloracetat in einem Ölbad in einem Strom von Stickstoff. Die höchste Ölbadtemperatur beträgt 320 °C, der Druck 7 mm Hg. Das gelbe Destillat wird aus absol. Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: 5,5 g = 22% d. Th., Schmelzpunkt 83 °C.

Trockene Destillation von Natriumchloracetat in Gegenwart von Kupfer¹⁰⁾:

Man verbindet den Kolben, welcher ein inniges Gemisch von trockenem Salz und Kupferspäne im Gewichtsverhältnis 1 : 3 enthält (für den ersten Gebrauch sollten die

¹⁰⁾ A. SPORZYNSKI, W. KOCAY u. H. V. A. BRISCOE, Rec. Trav. chim Pays-Bas **68**, 613 (1949).

¹¹⁾ PH. L. SOUTHWICK, L. A. PURSGLOVE, B. M. PURSGLOVE u. W. L. WALSH, J. Amer. chem. Soc. **76**, 754 (1954).

¹²⁾ HJ. JOHANSSON u. H. SEBELIUS, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 745 (1919).

¹³⁾ H. VON EULER, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1366 (1916).

¹⁴⁾ Technische Synthese im VEB Leuna-Werke.

Kupferspäne mit Aceton gewaschen und dann getrocknet werden), mit einem dampf-beheizten Kühler, um ein Festwerden des Destillates im Kühler zu verhindern. An den Kühler schließt sich ein Filterkolben und das Vakuumsystem an. Man erhitzt bei einem Vakuum von 5 mm Hg im Ölbad, wobei die Reaktion gewöhnlich bei 250–260 °C beginnt und bei 280–300 °C beendet ist; während der Destillation bildet sich nur wenig Gas. Das sich im Rezipienten sammelnde Produkt reinigt man durch gründliches Verreiben mit Äther, der die Verunreinigungen entfernt. Es hinterbleibt reines, farbloses Diglykolid vom Schmelzpunkt 82–83 °C. Ausbeute 72%. Der Rückstand der Destillationsblase wird nach der Destillation mit Wasser ausgewaschen und die Kupferspäne nach dem Waschen mit Aceton und Trocknen erneut verwendet.

1.2. Darstellung von Polyglykolsäure

Die Polyglykolsäure, in der Literatur oft Polyglykolid oder auch nur Glykolid genannt, wurde 1853 erstmalig von **DESSAIGNES** als Zersetzungsprodukt der Tartronsäure aufgefunden^{15) 16)}.

Die Polyglykolsäure entsteht beim trockenen Erhitzen von Salzen der Chloressigsäure auf etwa 150 °C^{5) 12) 17–20)} oder besser bei deren Erhitzen in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln wie Dekalin, Dichlorbenzol^{6) 10) 21)} oder Mepasin. Die Ausbeute beträgt in diesem Fall 92–96% der Theorie.

Beim Erhitzen von Glykolsäure auf 200–240 °C bildet sich neben anderen Produkten Polyglykolsäure^{3) 5) 7) 9)}, die auch beim Erhitzen von Diglykolid allein^{3) 6) 9)}, von Diglykolid mit etwas Wasser³⁾, etwas metallischem Quecksilber²³⁾ bzw. mit Antimonverbindungen²²⁾ entsteht. Je nach Art und Dauer des Erhitzens ist der Schmelzpunkt recht variabel.

Analog den Polymilchsäuren bildet sich die Polyglykolsäure ferner beim 6tägigen Stehen von Glykolsäure bei Zimmertemperatur unter der Einwirkung von Chlorwasserstoff in Dioxan/Äther³⁾.

Polyglykolsäure wurde auch durch Entalkylierung von Allyloxyessigsäure mit Bromwasserstoff²⁴⁾ oder durch Erhitzen von 1,3-Dioxolan-2,4-dion (aus Glykolsäure und Phosgen) auf 80° erhalten²⁵⁾.

¹⁵⁾ V. **DESSAIGNES**, C. R. Acad. Sci. Paris **37**, 44 (1853).

¹⁶⁾ M. **CONRAD** u. C. A. **BISCHOFF**, Liebigs Ann. Chem. **209**, 218 (1881).

¹⁷⁾ A. **KEKULE**, Liebigs Ann. Chem. **105**, 288 (1858).

¹⁸⁾ W. **HEINTZ**, Pogg. Ann. Chem. u. Phys. **115**, 461 (1862); Jahresber. Fortschr. Chem. 1861, 444.

¹⁹⁾ T. H. **NORTON** u. J. **TSCHERNIAK**, C. R. Acad. Sci. Paris **86**, 1332 (1878).

²⁰⁾ DRP. 379752, Chem. Zbl. 1924, I, 1101.

²¹⁾ DBP. 858407, Chem. Zbl. 1954, 4488.

²²⁾ Amer. Pat. 2668162, Chem. Zbl. 1955, 4242.

²³⁾ Brit. Pat. 755447, Chem. Abstr. **51**, 7763 (1957).

²⁴⁾ I. A. **DJAKONOW** u. N. D. **PIROGOWA**, J. obsch. Chim **21**, 1979 (1951).

²⁵⁾ W. H. **DAVIES**, J. chem. Soc. London 1951, 1357.

Darstellung von Polyglykolsäure²¹⁾:

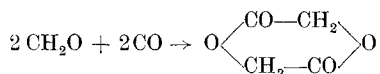
100 Gewichtsteile Tetralin und 25 Gewichtsteile chloressigsäures Natrium werden unter Rühren 3–4 Stunden bei 160–170°C erhitzt. Man läßt das Gemisch erkalten, saugt ab, befreit den Rückstand mit etwas Alkohol von dem Kohlenwasserstoff, dann mit Wasser vom gebildeten Kochsalz und trocknet. Die Ausbeute beträgt 11,5 Gewichtsteile Polyglykolsäure, das sind 89% d. Th.

1.3. Darstellung von Chloracetylpolyglykolsäure

Chloracetylpolyglykolsäure, $\text{ClCH}_2\text{CO}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO})_n-\text{OCH}_2\text{COOH}$ ($n = 11$), entsteht als hellbraunes Pulver vom Schmelzpunkt 123–125°C beim Erhitzen von Chloressigsäure mit etwas KBr unter Rückfluß¹¹⁾. In ihren Reaktionen verhält sie sich wie die Polyglykolsäure.

2. Die Umsetzung von Formaldehyd mit Kohlenmonoxyd

Es wäre theoretisch möglich, daß sich Formaldehyd mit Kohlenmonoxyd gemäß folgender Gleichung zum Diglykolid umsetzt:



Doch findet sich in der Patentliteratur kein Hinweis über eine „trockene Umsetzung“, vielmehr scheint die Gegenwart von Wasser oder anderen Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen unerläßlich zu sein.

Hier soll eine kurze Aufstellung über die verschiedenen Möglichkeiten der Umsetzung von Formaldehyd mit Kohlenmonoxyd gegeben werden.

2.1. Herstellung von Glykolsäure

Beim Behandeln von Formaldehyd mit Kohlenoxyd in verdünnter Schwefelsäure oder verdünnter Salzsäure bei 160–170°C und 900 atm oder in Gegenwart von Bortrifluorid in Wasser bei 110°C und 30–50 atm erhält man in sehr guter Ausbeute (etwa 90% d. Th.) Glykolsäure^{26–30)}. Diese Darstellungsmethode läßt sich auch kontinuierlich durchführen²⁹⁾.

2.2. Herstellung von Glykolsäureestern

Glykolsäureäthylester entstehen bei der Umsetzung von Formaldehyd mit Kohlenoxyd und Äthylalkohol³¹⁾.

²⁶⁾ Franz. Pat. 831 474, Chem. Zbl. 1938, II, 3987.

²⁷⁾ Amer. Pat. 2 153 064, Chem. Zbl. 1939, II, 1380.

²⁸⁾ DRP. 709 983, Chem. Zbl. 1941, II, 2869.

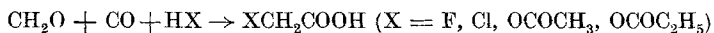
²⁹⁾ DBP. 829 594, Chem. Zbl. 1952, 6929.

³⁰⁾ SH. KODAMA, Y. TAKEZAKI, N. OKAMOTO, K. NAKAGAWA u. S. YUASA, Chem. Zbl. 1960, 93.

³¹⁾ Amer. Pat. 2 211 625, Chem. Zbl. 1941, I, 447.

2.3. Herstellung substituierter Essigsäuren

Aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff bei 180 °C und 800–900 atm kann man Chloressigsäure darstellen³²⁾. Substituierte Essigsäuren erhält man allgemein durch Umsetzung von Formaldehyd mit Kohlenoxyd und einem Mol einer Säure wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Essigsäure, Propionsäure usw.³²⁾³³⁾:



2.4. Herstellung von α -Alkoxy-carbonsäuren und deren Ester

Beim Erhitzen von Paraformaldehyd mit Kohlenmonoxyd und Dimethyläther in Gegenwart von Bortrifluorid-Dimethylätherat bei 200 °C und 700 atm bildet sich Methoxyessigsäuremethylester³⁴⁾.

2.5. Herstellung von Polyhydroxyverbindungen

Die Umsetzung von Formaldehyd mit Kohlenmonoxyd und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators (vornehmlich Kobalt) in einem inerten Lösungsmittel bei 150–160 °C und 500–700 atm führt zu Gemischen von Polyhydroxyverbindungen, welche hauptsächlich aus Glykol und Glycerin bestehen³⁵⁾.

3. Eigenschaften

3.1. Eigenschaften des Diglykolid

Das Diglykolid bildet (aus Alkohol und Chloroform umkristallisiert) Blättchen vom Schmelzpunkt 86–87 °C, die sich sehr leicht in Aceton, leicht in heißem Alkohol und Chloroform, jedoch nur schwer in Äther lösen⁶⁾.

Beim Schmelzpunkt liegt das Diglykolid dimer vor³⁶⁾, beim Erwärmen tritt jedoch leicht Polymerisation zur Polyglykolsäure ein²⁾. Das Polymerisationsvermögen der sechsgliedrigen Ester hängt mit ihrer leichten Hydrolysierbarkeit zusammen.

Vom Diglykolid wurde ein RAMAN-Spektrum aufgenommen³⁷⁾.

³²⁾ Amer. Pat. 2298138, Chem. Abstr. **37**, 1449 (1943).

³³⁾ DBP. 918093, Chem. Zbl. 1955, 3485.

³⁴⁾ Amer. Pat. 2480586, Chem. Abstr. **44**, 1132 (1950).

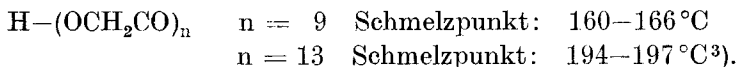
³⁵⁾ Amer. Pat. 2451333, Chem. Abstr. **43**, 673 (1949).

³⁶⁾ K. BILLIG, Chem. Zbl. 1932, II, 2434.

³⁷⁾ L. KAHOVEC u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. **193**, 188 (1944).

3.2. Eigenschaften der Polyglykolsäure

Die Polyglykolsäure bildet ein helles, trockenes Pulver, welches in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Der Schmelzpunkt ist je nach dem Polymerisationsgrad recht unterschiedlich:



Der höchste erwähnte Schmelzpunkt liegt bei etwa 230–233 °C.

4. Umsetzungen

In ihren chemischen Umsetzungen unterscheiden sich Diglykolid und Polyglykolsäure nicht voneinander, jedoch reagiert das Diglykolid erheblich schneller, was mit seiner relativ leichten Löslichkeit im Reaktionsmedium zusammenhängt.

4.1. Hydrolyse

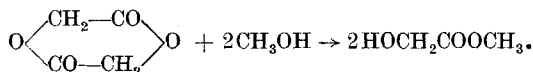
Als doppelter Ester gibt Diglykolid bei der Verseifung Glykolsäure über das Zwischenprodukt Glykologlykolsäure¹²). Bei Zimmertemperatur vollzieht sich die Zersetzung in neutraler Lösung sehr langsam, in saurer bedeutend schneller und in alkalischer sehr schnell⁵⁾¹¹⁾¹²⁾¹⁹). Diglykolid liefert beim Erhitzen mit Wasser Glykolsäure¹⁰), Polyglykolsäure beim Kochen mit im Wasser suspendiertem Calciumcarbonat Calciumglykolat¹⁶).

Darstellung von Glykolsäure aus Diglykolid¹⁰):

Man erhitzt eine Lösung von 100 g Diglykolid in 200 cm³ Wasser 5 Stunden auf dem Dampfbad. Nach dem Entfärben mit Holzkohle wird das Filtrat im Vakuum eingengt (Badtemperatur 50°, Druck 35 mm Hg). Der Rückstand wird mit Eis gekühlt und filtriert. Man erhält 80 g Glykolsäure in Form langer Kristalle vom Schmelzpunkt 78–79 °C. Die Mutterlauge wird nun bei 60° eingengt (Druck 30 mm Hg) und der Rückstand nach dem Filtrieren aus Äther umkristallisiert, wobei weitere 36 g Glykolsäure erhalten werden. Gesamtausbeute: 88% d. Th.

4.2. Umesterung

Diglykolid und auch Polyglykolsäure lassen sich in Gegenwart von wasserfreiem Chlorwasserstoff mit Alkoholen zu Glykolsäurealkylestern umsetzen. Hierbei geht die Ringaufspaltung zwischen der CO-Gruppe und dem O-Atom vor sich:



Eine Aufspaltung des Ringes zwischen der CH₂-Gruppe und dem O-Atom, die zur Bildung von Alkoxyessigsäuren führen müßte, wurde bisher nicht beobachtet.

Diglykolid setzt sich mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff in 62proz. Ausbeute zu Glykolsäuremethylester um¹⁰⁾.

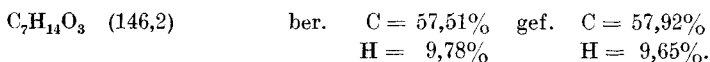
Aus Polyglykolsäure und absolutem Alkohol bei 200 °C im Bombenrohr entsteht in fast quantitativer Ausbeute Glykolsäureäthylester³⁸⁾.

Umesterung von Diglykolid mit Isobutanol³⁹⁾:

Man erhitzt ein Gemisch aus 74 g Isobutylalkohol (1 Mol) und 23,2 g Diglykolid (0,2 Mol) unter Rühren am Rückfluß und leitet 5 Stunden lang trockenen Chlorwasserstoff ein. Dann wird im Vakuum fraktioniert: Kp_{11} 72–74 °C. Ausbeute: 37,0 g = 70,1% der Theorie. n_D^{20} 1,4190. Esterzahl: gef. 417, ber. 424.

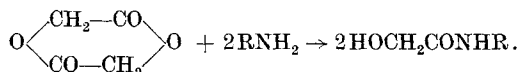
Umesterung von Polyglykolsäure mit n-Amylalkohol⁴⁰⁾:

Ein Gemisch aus 250 cm³ n-Amylalkohol und 29 g Polyglykolsäure (0,25 Mol) wird mit trockenem Chlorwasserstoff 4 Stunden lang gesättigt und anschließend 5 Stunden am Rückfluß gekocht. Die fraktionierte Destillation ergibt 41 g = 56% d. Th. an Glykolsäure-n-amylolester. Kp_{12} 95–100 °C. Esterzahl: gef. 379, ber. 384. n_D^{20} 1,4294, d_4^{20} 0,9956, Molrefr. 37,9 cm³, ber. 37,7 cm³.



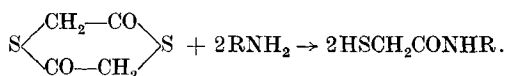
4.3. Amidierung

Bei der Umsetzung von Diglykolid oder von Polyglykolsäure mit Aminen erhält man Glykolsäureamide nach der Gleichung:



Die Aufspaltung der Esterbindung erfolgt also auch hier zwischen der Carbonylgruppe und dem Sauerstoffatom. Eine Aufspaltung zwischen der Methylengruppe und dem Sauerstoffatom, die zur Bildung von Aminoessigsäuren bzw. deren Aminsalzen führen müßte, wurde bisher nicht beobachtet. Setzt man dagegen wässrige Aminlösungen in diese Reaktion ein, so tritt neben der Amidierung Hydrolyse unter Bildung von Aminsalzen der Glykolsäure ein. Diese Glykolate lassen sich durch eine einfache Destillation nicht abtrennen, da sie unzersetzt übergehen und das Amid verunreinigen.

Analog zum Diglykolid liefert das Dithioglykolid mit Aminen in glatter Reaktion Thio glykolsäureamide^{3) 41)}:



³⁸⁾ T. H. NORTON u. J. TSCHERNIAK, Bull. soc. chim. (2) **30**, 10 (1878); C. R. Acad. Sci. Paris **87**, 30 (1878).

³⁹⁾ F. ANDREAS u. J. SCHOLZ, Unveröffentl. Versuche.

⁴⁰⁾ F. ANDREAS u. R. SOWADA, Unveröffentl. Versuche.

⁴¹⁾ A. SCHÖBERL u. G. WIEHLER, Angew. Chem. **66**, 273 (1954).

Auch hier tritt wie erwartet die Aufspaltung des Ringes zwischen der Carbonylgruppe und dem Schwefelatom ein.

Mit Diglykolid bzw. Polyglykolsäure umgesetzt wurden bisher folgende Amine: Ammoniak¹⁵⁾ 19), Methylamin⁴²⁾, Äthylamin¹⁹⁾, Benzylamin⁴³⁾, Anilin⁵⁾ 6) 19) 25), o-Toluidin⁶⁾, 2,6-Dimethylanilin⁴³⁾ und α -Naphthylamin⁶⁾.

Amidierung von Diglykolid³⁹⁾:

Man erhitzt ein Gemisch aus 99 g Cyclohexylamin (1 Mol) und 29 g Diglykolid (0,25 Mol) unter Rühren 6 Stunden am Rückfluß und fraktioniert anschließend im Vakuum. Kp.₁₁ 196 °C, Schmp. 66 °C.

Ausbeute an Glykolsäure-cyclohexylamid: 57,5 g = 73,2% d. Th.

C ₈ H ₁₅ O ₂ N (157,2)	ber.	C = 61,12%	gef.	C = 61,89%
		N = 8,91%		N = 8,84%
		H = 9,62%		H = 9,49%

Analog durch vierstündiges Erhitzen von 73 g Diäthylamin (1 Mol) und 29 g Diglykolid 22 g Glykolsäure-diäthylamid (33,6% d. Th.).

Kp.₁₇ 119–124 °C, n_D²⁰ 1,4529, d₄²⁰ 1,012, Molrefr. 35,07 cm³, ber. 35,25 cm³.

C ₆ H ₁₃ O ₂ N (131,2)	ber.	C = 54,93%	gef.	C = 54,59%
		H = 9,93%		H = 10,10%
		N = 10,68%		N = 10,43%

Durch Umsetzung von 136 g wäßriger Dimethylaminlösung (33proz. = 1 Mol) und 29 g Diglykolid unter Rühren 36,1 g = 70,1% d. Th. an Glykolsäure-dimethylamid. Kp.₁₉ 114–125 °C, Schmp. 51 °C.

C ₄ H ₉ O ₂ N (103,1)	ber.	C = 46,60%	gef.	C = 46,96%
		H = 8,79%		H = 9,48%
		N = 13,58%		N = 13,03%

Amidierung von Polyglykolsäure⁴³⁾:

Man erhitzt ein Gemisch aus 11,6 g Polyglykolsäure (0,1 Mol) und 16 g Benzylamin (0,15 Mol) 18 Stunden lang auf 200–210 °C. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand in Chloroform gelöst, mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen, das Chloroform abgedampft und der Rückstand aus Essigsäureäthylester-Hexan umkristallisiert. Schmp. 74–76 °C. Ausbeute an Glykolsäure-benzylamid 14,2 g = 86,0% d. Th.

4.4. Hydrierung

Polyglykolsäuren mit niederem Molgewicht (löslich in heißem Alkohol) lassen sich bei 225 °C und 900 atm Druck mit einem CuO–MgO-Katalysator leicht und mit 95proz. Ausbeute zum Glykol hydrieren⁴⁴⁾.

⁴²⁾ H. BILTZ mit H. RAKETT, J. prakt. Chem. (2) **142**, 193 (1935).

⁴³⁾ S. L. SHAPIRO, I. M. ROSE u. L. FREEDMANN, J. Amer. chem. Soc. **81**, 6322 (1959).

⁴⁴⁾ Amer. Pat. 2285448, Chem. Abstr. **36**, 6548 (1942), s. Original, Beispiel nicht referiert.

4.5. Weitere Reaktionen

BISCHOFF und WALDEN ließen Oxydationsmittel sowie Halogene und Phosphorpentachlorid auf Polyglykolsäure einwirken⁵⁾. Diese Reaktionen wurden jedoch nicht näher beschrieben, da sie nicht den gewünschten Erfolg brachten.

Mit Phosphorpenoxyd erhitzt spaltet sich Polyglykolsäure in Wasser, Kohle und Kohlenmonoxyd¹⁹⁾.

5. Verwendung

Hochmolekulare Polyglykolsäuren lassen sich zu orientierbaren Fäden verspinnen und zu dünnen Filmen verarbeiten⁹⁾²²⁾⁴⁵⁾. Glykolid und auch andere Derivate der Glykolsäure werden in selbsthärtenden Wasserglasmischungen benutzt⁴⁶⁾.

Beim Erhitzen von Diglykolid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure entstehen Kondensationsprodukte mit gerbenden und füllenden Eigenschaften⁴⁷⁾⁴⁸⁾⁴⁹⁾.

⁴⁵⁾ Amer. Pat. 2703316, Chem. Abstr. **49**, 8632 (1955).

⁴⁶⁾ Amer. Pat. 2766130, Chem. Abstr. **51**, 4669 (1957).

⁴⁷⁾ DRP. 380593, Chem. Zbl. 1924, I, 1729.

⁴⁸⁾ DRP. 386012, Chem. Zbl. 1924, I, 1730.

⁴⁹⁾ DRP. 386930, Chem. Zbl. 1924, I, 1730.

Leuna, Krs. Merseburg, VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Februar 1962.