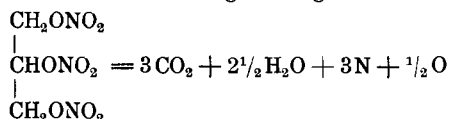
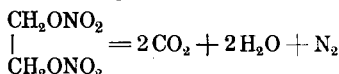


Das Nitroglykol dagegen, der zweifache Salpetersäureester des Äthylenglykols, weist eine Reihe von Eigenschaften auf, die es dem Nitroglycerin noch als überlegen erscheinen lassen.

Während des letzteren Zerfallsleichung:



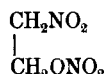
ein Zuviel von 3,5 % ungenutzten Sauerstoffs erkennen läßt, zerfällt Nitroglykol vollkommen ideal glatt auf in:



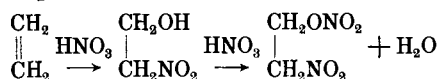
Kohlensäure, Wasser und Stickstoff und liefert den höchsten Energiebetrag der Salpetersäureester, nämlich etwa 1700 Kal. bei flüssigem Wasser. (Nitroglycerin liefert 1580 Kal. per Kilogramm.)

Bezüglich Sprengkraft, Detonationsgeschwindigkeit und Sensibilität gegen Initialimpuls übertrifft es das Nitroglycerin um einen gewissen Betrag. Andererseits ist es weniger empfindlich gegen mechanische Einflüsse und Hitze und chemisch stabiler in der Wärme. Auch gefriert es äußerst schwer und liefert praktisch ungefroren Sprengstoffe, während die leichte Gefrierbarkeit einen bekannten Mangel der Nitroglycerinsprengstoffe bildet. Es kommt also in mancher Beziehung dem praktischen Sprengstoffideal näher als Nitroglycerin. Einen kleinen Mangel bildet die etwas geringere Dichte von 1,5 gegen 1,6 bei Nitroglycerin, einen erheblichen Nachteil dagegen die größere Flüchtigkeit, die seine Verwendung für die gelatinisierten Treibmittel ausschließt und auch für die Verwendung als Sprengstoff gewisse Erschwernisse darbietet. Dieselben bestehen in der Hauptsache darin, daß der hygienische Übelstand des Nitroglycerins, durch Berührung mit der Haut und durch seinen Dampf Kopfschmerzen zu erzeugen, bei Nitroglykol naturgemäß in erhöhtem Maße auftritt. In allen übrigen Punkten ist vollkommene Übereinstimmung vorhanden. Über die Fabrikation ist kaum ein Wort zu sagen. Bei der stöchiometrischen Analogie zwischen Glykol und Glycerin gleicht die Herstellung des Nitroglykols der des Nitroglycerins aufs Haar und findet in derselben Anlage mit derselben Nitriersäure statt. 100 kg Glykol liefern hierbei 220 kg Nitroglykol.

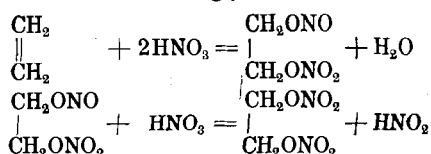
Letzteres läßt sich mit Colloidumwolle ebenso gelatinieren wie Nitroglycerin und liefert gelatinöse Dynamite. Es bietet infolge seiner geringeren Empfindlichkeit gegen Schlag und Hitze sogar die Möglichkeit, handhabungssichere plastische Sprengstoffe herzustellen, die auf der Eisenbahn als gewöhnliches Stückgut befördert werden dürfen. Wenn gleichwohl das Nitroglykol bisher nur geringen Eingang in die Sprengstofftechnik gefunden hat, so hat dies wohl hauptsächlich wirtschaftliche Ursachen und lag in der schweren Zugänglichkeit des Glykols. Während Glycerin von der Natur in unbegrenzter Fülle dargeboten wird, muß das Glykol mühsam durch Synthese aus Alkohol auf dem Wege über Äthylen und Äthylchlorid aufgebaut werden. Erst der Glycerinmangel im Weltkrieg bot Veranlassung, diese bis dahin wenig bekannte Synthese in wirtschaftlicher Weise auszubilden. Glykol in ansehnlichem Umfange dargeboten zu haben, ist das Verdienst der Arbeiten Matters und der Firma Goldschmidt. Während des Krieges ist dann tatsächlich Nitroglykol in beträchtlicher Menge hergestellt und als sprengtechnisch vollwertiger Nitroglycerinersatz zu plastischen Sprengstoffen verarbeitet worden. Zurzeit ist seine Verwendung wieder mehr in den Hintergrund getreten, da Glycerin wieder unbeschränkt zur Verfügung steht. Nach neueren Patenten<sup>4)</sup> soll das Nitroglykol unter Umgehung der Glykolsynthese direkt aus Äthylen gewonnen werden, indem man letzteres in Salpeter-Schwefelsäure einleitet. Das hierbei entstehende, schon von Kekulé untersuchte, allerdings nicht identifizierte Öl ist nach Wieland ein Gemisch von Nitroglykol und Nitroäthylnitrat:



welches durch Anlagerung von 1 Molekül Salpetersäure an Äthylen und Veresterung des so gebildeten Nitroäthylalkohols durch ein weiteres Molekül Salpetersäure entsteht.



Die Bildung von Nitroglykol hat man sich in der Weise zu denken, daß 2 Moleküle Salpetersäure mit Äthylen unter Wasseraustritt Glykolnitritnitrat bilden, während ein drittes Molekül HNO<sub>3</sub> die salpetrige Säure austreibt und Nitroglykol bildet:



<sup>4)</sup> D. R. P. 310789, 338056, 341720.

Beide Reaktionen gehen offenbar nebeneinander vor sich.

Das Nitroäthylnitrat hat schwach sauren Charakter und ist unstabil. Es wird zur Gewinnung des Nitroglykols entfernt.

Über die Wirtschaftlichkeit des Prozesses wird die Zukunft Aufschluß geben. Dieselbe wird unter anderem davon abhängen, für das Äthylen eine billigere Quelle als Alkohol zu finden, und bei der Zerstörung des Nitroäthylnitrates wertvolle Nebenprodukte zu gewinnen.

Wenn ich nun noch darauf hinweise, daß die Schießbaumwolle wegen ihrer unvollkommenen Verbrennungsformel und ihrer geringen Dichte von Anfang an den Wettbewerb mit Nitroglycerin nicht aufnehmen können, und daß die höheren Homologen des letzteren, wie Nitroerythrit, Nitropenterythrit und Nitromannit wegen schwerer Zugänglichkeit und teilweise auch geringerer Stabilität als Konkurrenten ausscheiden, habe ich die chemischen Ersatzmöglichkeiten für Nitroglycerin erschöpft. Für Nitrozuckerarten und Nitrostärke gilt bezüglich Energieinhaltes Ähnliches wie für Schießbaumwolle. Die Nitrozuckerarten sind außerdem schwierig stabil zu erhalten. Es bleibt zu erwähnen, daß auch das Glycerindinitrat, das sogenannte Dinitroglycerin und das Dinitrochlorhydrin als Ersatzmittel für Nitroglycerin vorgeschlagen und eingeführt worden sind.

Das Dinitroglycerin hat auf die Dauer keine Bedeutung erlangen können, weil seine Wasserlöslichkeit die Herstellung kompliziert. Außerdem hat es vor Nitroglycerin keine Vorteile, da es ärmer an Energie, aber fast ebenso empfindlich wie dieses gegen mechanische Einflüsse ist. Den einzigen Vorteil, ungefroren plastische Sprengstoffe zu liefern, teilt es mit Dinitrochlorhydrin, welches einfacher herzustellen ist und den Vorzug hat, sehr viel handhabungssicherer zu sein. Dieses spielt daher heute eine bedeutende Rolle als Grundsubstanz plastischer ungefrorenen und handhabungssicherer Sprengstoffe, die in vieler Beziehung das alte Gelatinedynamit zu ersetzen geeignet sind.

Wir haben gesehen, daß es ein vollkommenes Sprengstoffideal nicht gibt. Wie überall, gibt es auch hier Licht und Schatten, Vorzüge und Nachteile!

Immerhin kommt das Nitroglycerin den früher aufgestellten Forderungen unter all den aufgezählten chemischen Möglichkeiten relativ noch am nächsten, zumal auch das Problem, seinen einzigen erheblichen Nachteil, die leichte Gefrierbarkeit, zu überwinden, durch die Einführung der Beimischung von Dinitrochlorhydrin seit längerer Zeit gelöst ist. Sein einziger ernsthafter Konkurrent als Kraftträger und Basis für plastische Dynamite ist, wie wir sahen, das Nitroglykol, während für die rauchlosen Geschützpulver das Nitroglycerin heute noch konkurrenzlos dasteht. Die höchste Stufe erreichbarer chemischer Energie stellt es nicht dar. Diese Stufen sind uns aber bekannt, und wir sahen, warum sie mit Nitroglycerin nicht konkurrieren können.

Wenn man daher in Zukunft wieder einmal in der Zeitung lesen sollte, daß in Amerika, Japan oder Venezuela ein Sprengstoff erfunden worden ist, der an Kraftleistung unser altes Nobelsches Dynamit um ein Mehrfaches übertrifft, so sei hiermit empfohlen, diese Nachricht mit der entsprechenden Skepsis aufzunehmen. [A. 131.]

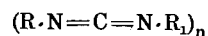
## Studien über den Zusammenhang zwischen Verharzungsfähigkeit und Konstitution chemischer Verbindungen. II.

### Beschreibung eines neuen Verfahrens zur Darstellung synthetischer Harze.

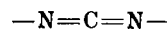
[Von WALTHER HERZOG und J. KREIDL, Wien.

Aus dem wissenschaftl. Laboratorium der Vereinigten Chemischen Fabriken, Wien XXI.  
(Eingeg. 8./6. 1922.)

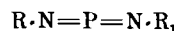
In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> hat der eine von uns durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus den symmetrisch disubstituierten Thioharnstoffen und von Wasser aus den entsprechenden Harnstoffen durch Erhitzen derselben über deren Schmelzpunkt die Darstellung einer großen Klasse harzartiger Verbindungen beschrieben. Hierbei erleiden die zunächst entstehenden monomeren Carbimide infolge der thermischen Einwirkung eine weitgehende Polymerisation zu harzartigen Produkten von der Zusammensetzung:



Da diese Verharzung ausnahmslos bei den zahlreichen untersuchten Harnstoffderivaten erfolgte, war die Annahme wohl berechtigt, der Harzcharakter aller dieser Verbindungen sei der Anwesenheit der Atomgruppierung:



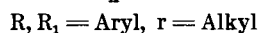
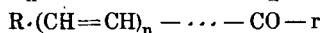
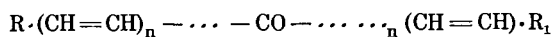
zuzuschreiben, weshalb diese Gruppe in Anlehnung an die Nomenklatur in der Farbenchemie als „resinophore Gruppe“ angesprochen wurde. In gleicher Weise mit dem Phosphanilid ausgeführte Versuche ergaben ebenso harzartige Verbindungen: Es war mithin auch der Atomkomplex



<sup>1)</sup> W. Herzog, Öst. Chem. Zeitung 24, 76 [1921]. Revue des produits chimiques 24, 693 [1921].

als „resinophor“ zu bezeichnen. In ähnlicher Weise dürften wohl auch das Sulfanilid und andere Arylimide anorganischer Säuren reagieren. Hiermit war es wohl zum ersten Male, wenn auch noch in sehr bescheidenem Ausmaße gelungen, einen klaren Einblick in die recht komplizierten Zusammenhänge zwischen Verharzungsfähigkeit und Konstitution chemischer Verbindungen zu gewinnen.

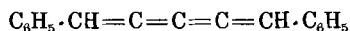
Im Besitze solcher Erkenntnis schien es nun wünschenswert, in diese bisher so schleierhaften Beziehungen noch tiefer einzudringen, mit anderen Worten, neue „resinophore“ Gruppen zu erfassen. Auf der Suche nach solchen Gruppen konnte als Wegweiser nur die sehr bescheidene Erkenntnis dienen, daß die Möglichkeit einer Verharzung wohl in erster Linie bei Verbindungen von ungesättigtem Charakter gegeben sei. So wurden denn eine ganze Reihe solcher Verbindungen in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen, ohne daß sich ein klarer Zusammenhang zwischen Verharzungsfähigkeit und Konstitution hätte erweisen lassen. Erst als wir unsere Arbeiten auch auf die ungesättigten Ketone mit gekreuzten Doppelbindungen oder mit nur einer Doppelbindung von der allgemeinen Formel:



ausdehnten, waren unsere Bemühungen von Erfolg gekrönt.

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen war zunächst das Dibenzylidenacetone, welches wir — am besten im inerten Gasstrom — über seinen Schmelzpunkt erhitzten.

Wir vermuteten an der Hand der vorhin gekennzeichneten Erfahrungen bei den substituierten Harnstoffen, daß möglicherweise unter Abspaltung von Wasser zunächst die Bildung einer hoch ungesättigten Verbindung:

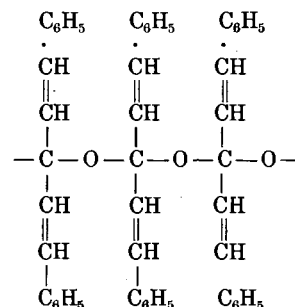


zustande käme, welche ja zur Harzbildung geradezu prädestiniert erschien. Tatsächlich war nach einigen Stunden das Ausgangsprodukt in ein braunes, sprödes Harz verwandelt worden. In gleicher Weise mit anderen Di-Arylolefinketonen und Arylolefinketonen ausgeführte Versuche ergaben dasselbe Resultat: Es wurden stets durch thermische Einwirkung springharte, in gewissen organischen Lösungsmitteln (Benzol und Homologe, Chloroform und verwandte Verbindungen, Tetrahydronaphthalin u. a. m.) lösliche Harze erhalten, die sich zur Herstellung von Lacken vorzüglich eigneten. Allerdings erwies sich die vorerst gemachte Annahme einer Wasserabspaltung als nicht stichhaltig. Es war vielmehr — wie aus den späteren Ausführungen hervorgeht — leicht der Nachweis zu erbringen, daß es sich hierbei lediglich um eine Polymerisation des Ausgangsmaterials handelte. Hierbei konnte überdies die Beobachtung gemacht werden, daß die Geschwindigkeit der Polymerisation eine lineare Funktion der Anzahl der vorhandenen Doppelbindungen ist. Während das Dibenzylidenacetone immerhin noch etwa acht Stunden zu seiner vollständigen Verharzung bedarf, sind solche ungesättigte Ketone mit drei Doppelbindungen, wie z. B. das Benzylidencinnamylidenacetone in wenigen Minuten, solche mit vier Doppelbindungen, wie beispielsweise das Diccinnamylidenacetone im Verlaufe weniger Sekunden in den Harzzustand verwandelt. Hierbei hat man es in der Hand, durch Erhitzen über die zur vollkommenen Verharzung eben ausreichende Zeit hinaus den Grad der Polymerisation beliebig zu erhöhen, wodurch man zu höher schmelzenden, allerdings auch weniger löslichen Harzen gelangt. Daher sind die physikalischen Daten der nachfolgend beschriebenen Harze nichts absolut Feststehendes und sie beziehen sich also nur auf eine der in den Frühstadien der Verharzung erfaßten Polymerisationsstufen.

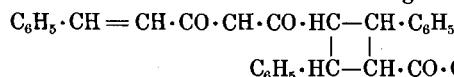
Die Zusammensetzung der erhaltenen Harze exakt zu ermitteln, war wohl mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, denn eine Analyse des gepulverten und eventuell mit verschiedenen Lösungsmitteln von Verunreinigungen befreiten Harzes ergab keine befriedigenden Resultate. Es mußte daher ein anderer Weg der Reinigung beschritten werden: Lösung des Harzes in gewissen Lösungsmitteln und Ausfällung eines reineren Harzkörpers aus der filtrierten Lösung mit anderen Solventien. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation konnte schließlich beim Dibenzylidenacetone ein offenbar stark entpolymerisiertes, gelbliches Produkt erhalten werden, dessen Analysen ziemlich gut auf das Dibenzylidenacetone stimmten. Schließlich wurde, um ganz sicher zu gehen, das Harz aus Dibenzylidenacetone noch durch Bromierung in ein Tetrabromid übergeführt, das nach wiederholter Kristallisation sich als identisch mit der aus kristallisiertem Dibenzylidenacetone erhaltenen, in der Literatur wohl bekannten Tetrabromverbindung erwies. Mit Rücksicht darauf, daß alle anderen beschriebenen Harze, in ganz analoger Weise aus einfachen Derivaten des Benzaldehyds unter Beibehaltung der Acetonkomponente gewonnen wurden, konnte der mühsame Weg der Harzreinigung auf das Produkt aus Dibenzylidenacetone beschränkt bleiben, da sich aus der Analyse ja einwandfrei erwiesen hatte, daß es sich lediglich um eine Polymerisation des Ausgangskörpers handelt.

Was die Konstitution dieser Harze anlangt, so wird man wohl unter Verzicht auf Einführung von Partialvalenzen und Berücksichtigung der Unversehrtheit der olefinischen Bindungen im Harze (Addition von Brom) sich ein Formelbild vorstellen dürfen, in welchem an die aufgelösten Carbonyldoppelbindungen die Anlagerung

der einzelnen monomeren Komplexe erfolgt, wodurch im einfachsten Fall des Dibenzylidenacetons etwa folgendes Strukturbild zustande käme.

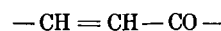


Diese unsere neuen Beobachtungen wurden nun vollauf bestätigt gefunden durch Arbeiten von Ciamician und Silber<sup>3)</sup> und von Prätorius und Korn<sup>4)</sup>, welche seinerzeit das Dibenzylidenacetone durch mehrmonatliche Belichtung in alkoholischer Lösung in ein Harz, und durch längere Belichtung in Eisessig in Gegenwart von katalysierend wirkenden Uranylsalzen in ein dimeres Polymerisationsprodukt übergeführt hatten, das die beiden letzteren Autoren als Cyclobutanderivat von der Zusammensetzung:

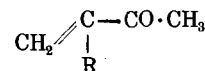


ansprachen.

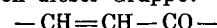
Die leichte Verharzbarkeit der Di-Arylolefinketone und Arylolefinketone, welche Verbindungen übrigens auch durch scharf betonte Halochromieerscheinungen ausgezeichnet sind, weist zwingend darauf hin, eine allen diesen ungesättigten Ketonen gemeinsame Gruppe als Ursache der Verharzung anzunehmen. Als solche kann nun nur die Atomkonstellation:



in Frage kommen, welche wir demnach folgerichtig als „harzbedingende“ oder „resinophore“ Gruppe anzusprechen berechtigt sind. Auch diese Erkenntnis, obzwar bisher von niemandem noch ausgesprochen, finden wir in der Literatur durchaus bestätigt. Es sei hier auf die besondere Polymerisationsfähigkeit der Methylenketone<sup>5)</sup>:



des Acroleins<sup>6)</sup> und der Zimtsäure hingewiesen, welche ja alle diese charakteristische Gruppe enthalten. Da, wie wir anführten, die Dauer der Erhitzung bis zum Eintritt der Verharzung sehr wesentlich von der Anzahl der olefinischen Bindungen abhängt, wird man wohl nicht umhin können, den neben dieser Gruppe:



vorhandenen Äthylenbindungen, welche also die Verharzung beschleunigen, auxoresinen Charakter zuzusprechen.

Im nachfolgenden sollen zunächst die aus den Di-Arylolefinketonen gewonnenen Harze beschrieben werden. Die Bearbeitung der Arylolefinketone dürfte demnächst zum Abschluß kommen.

#### Experimenteller Teil.

##### Harz aus Dibenzylidenacetone<sup>6)</sup>:

In einem kleinen Fraktionierkölbchen wurden 9,4 g Dibenzylidenacetone (Schmelzp. 112°) ungefähr 8—9 Stunden im Kohlensäurestrom auf 180° erhitzt (Thermometer in der Schmelze!), worauf unmittelbar ganz geringe Mengen durch eine Nebenreaktion entstandenen Benzaldehyds im Vakuum abgesaugt wurden. Nach dem Erkalten ergaben sich 9,25 g (98% der Theorie) eines rötlich braunen, springharten, nicht destillierbaren Harzes, das annähernd zwischen 85 und 95° schmolz. Es ist leicht löslich in Äther, Benzol und Homologen, Chloroform und verwandten Verbindungen, Tetrahydronaphthalin, Eisessig, Aceton und Essigester: die ersten vier der angeführten Lösungsmittel eignen sich vorzüglich zur Herstellung von Lacken. Das Harz ist ferner mäßig löslich in Terpentinöl (Lacke!) und fetten Ölen, unlöslich in Alkohol, Petroläther und Benzol.

Der Versuch, die Polymerisation des Dibenzylidenacetons auf gelindere Art durch längeres Erhitzen in einem höhersiedendem Lösungsmittel, z. B. Dekahydronaphthalin (K. P. 185—195°) zu erzielen, wodurch in Aussicht stand, destillierbare und darum helle Harze zu gewinnen,

<sup>3)</sup> Ber. 42, 1389 [1909].

<sup>4)</sup> Ber. 43, 2744 [1910]. Diese Arbeiten sind erst nach Beendigung unserer Versuche zu unserer Kenntnis gelangt.

<sup>5)</sup> D.R.P. 309224, Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.

<sup>6)</sup> Siehe neben viel älterer Literatur auch das D.R.P. 349188 von Moureu und Dufraisse, in welchem die Polymerisation des Acroleins (in wässriger Lösung) durch Zusatz geringer Mengen anorganischer oder organischer Basen oder Schwermetallsalze bewerkstelligt wird.

<sup>7)</sup> Claisen u. Claparède, Ber. 14, 2460 [1881], Claisen u. Ponder, Ann. 223, 141 [1884].

mißlang hingegen; denn nach Abtreiben des Lösungsmittels wurde wieder das Ausgangsmaterial in unverändert kristallisiertem Zustand erhalten.

Zur Analyse wurde das erhaltene Polymerisationsprodukt in Äther gelöst und die von geringgradigen Verunreinigungen durch Filtration befreite ätherische Lösung in überschüssigem Petroläther unter Rühren eintropfen gelassen. Die sich abscheidenden bräunlichgelben, amorphen Flocken wurden noch dreimal nach demselben Verfahren umgelöst. Das schließlich erhaltene schwach gelbliche, zwischen 170–185° schmelzende Produkt wurde der Elementaranalyse unterworfen.

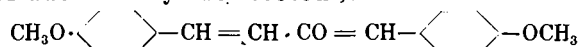
20,535 mg Subst.: 65,40 mg CO<sub>2</sub>, 11,21 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O: Ber. C 87,12%, H 6,05%  
Gef. C 86,87%, H 6,12%

Weiter wurden zur Gewinnung des Tetrabromids 9,25 g Harz in 80 ccm Eisessig gelöst, und die filtrierte Lösung wurde tropfenweise unter Wasserkühlung mit 12,7 g Brom (4,4 ccm) versetzt. Nach zwölfstündigem Stehen wurde der gelbbraune, kristallinische Niederschlag abgesaugt, mit Wasser, Thiosulfatlösung und wieder Wasser gewaschen, im Vakuumexsikkator getrocknet und wiederholt (ungefähr viermal) aus trockenem Benzol umkristallisiert. Es wurden so schneeweiße, seidenglanzende Nadelchen vom Schmelzp. 207–208° erhalten.

24,22 mg Tetrabromid: 33,21 mg AgBr.  
C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>OBr<sub>4</sub>: Ber. Br 57,73%  
Gef. Br 58,35%

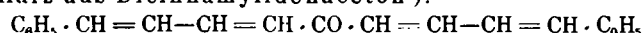
Da der Schmelzpunkt des aus reinem kristallisierten Dibenzylidenacetone enthaltenen Tetrabromids in der Literatur<sup>9)</sup> zwischen 208–211 angegeben wird, und auch der Bromgehalt in guter Übereinstimmung mit der Theorie steht, ist wohl einwandfrei der Nachweis erbracht, daß das vorliegende Harz ein Polymeres des Dibenzylidenacetons vorstellt.

Harz aus Dianisylidenacetone<sup>7)</sup>:



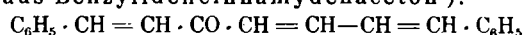
5,9 g Dianisylidenacetone (Schmelzp. 130–131°) wurden sechs Stunden im Kohlensäurestrom auf 220–225° erhitzt. Es ergaben sich 5,6 g eines rötlichbraunen, spröden Harzes, das bei ungefähr 70° erweicht und gegen 100° vollkommen geschmolzen ist. Die Löslichkeiten sind annähernd die gleichen wie bei dem aus Dibenzylidenacetone erhaltenen Harze.

Harz aus Dicinnamylidenacetone<sup>8)</sup>:



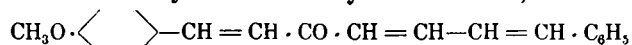
5,72 g Dicinnamylidenacetone (Schmelzp. 142°) wurden im Kohlensäurestrom allmählich auf 180° erhitzt. Bei dieser Temperatur erfolgt unter jähem Anstieg des Thermometers um ungefähr 100° die Harzbildung innerhalb weniger Sekunden. Nach dem Erkalten erhält man gegen 5,6 g eines rötlichbraunen, springharten Harzes vom Schmelzp. 130–145°. Die Löslichkeit entspricht bis auf die in Äther, in welchem das Harz sehr wenig löslich ist, jener der vorhin beschriebenen Harze.

Harz aus Benzylidencinnamylidenacetone<sup>9)</sup>:



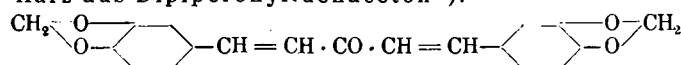
5,2 g Benzylidencinnamylidenacetone (Schmelzp. 109–110°) verharzen im Kohlensäurestrom auf 220° erhitzt, schon nach wenigen Minuten. Man erhält 5 g Harz (Schmelzp. 115–120°) von ähnlichen Eigenschaften wie das vorherige.

Harz aus Anisylidencinnamylidenacetone<sup>9)</sup>:



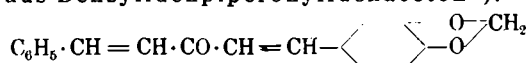
5,8 g Anisylidencinnamylidenacetone (Schmelzp. 138°) ergaben nach ganz kurzem Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 220° ungefähr 5,5 g eines braunen Hartharzes vom Schmelzp. 135–140° und ähnlichen Eigenschaften wie die bisher beschriebenen.

Harz aus Dipiperonylidenacetone<sup>10)</sup>:



3,2 g Dipiperonylidenacetone (Schmelzp. 185°) wurden ganz kurze Zeit im Kohlensäurestrom auf 260° erhitzt. Es ergaben sich ungefähr 3,1 g eines dunkelrotbraunen, in dünnen Schichten durchsichtigen, springharten Harzes, das im Intervall 155–170° schmolz und ähnliche Eigenschaften wie die bisherigen Harze aufwies.

Harz aus Benzylidenpiperonylidenacetone<sup>11)</sup>:



2,8 g des Ausgangsmaterials wurden ungefähr 4–5 Stunden im Kohlensäurestrom auf 200° erhitzt. Man erhält ein rötlichbraunes, sprödes, durchsichtiges Harz, Schmelzp. 70–80°, von glasglänzendem Bruch und den Löslichkeiten der erstangeführten Harze.

<sup>7)</sup> Bayer u. Villiger, Ber. 35, 1192.

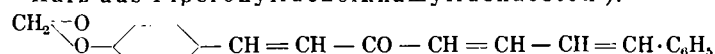
<sup>8)</sup> Diehl u. Einhorn, Ber. 18, 2321.

<sup>9)</sup> L. Francesconi u. G. Cusmano, Gazz. 38, II, 70–97.

<sup>10)</sup> Haber, Ber. 24, 617. Minunni, Carta-Satta, Gazz. 29, II, 417.

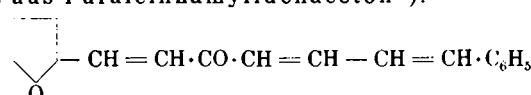
<sup>11)</sup> v. Kostanecki u. Maron, Ber. 31, 727. L. Francesconi u. G. Cusmano, Gazz. 38, II, 70–97.

Harz aus Piperonylidencinnamylidenacetone<sup>9)</sup>:



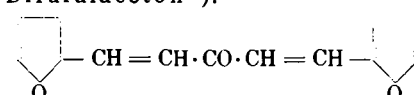
6,1 g dieses ungesättigten Ketons (Schmelzp. 127°) wurden im Kohlensäurestrom zunächst vorsichtig auf 210° erhitzt. Bei dieser Temperatur setzt eine stark exotherme Reaktion ein, die in wenigen Minuten zur Bildung eines rotbraunen, springharten Harzes, Schmelzp. 125–135°, in einer Ausbeute von 5,9 g führt. Die Löslichkeiten sind gegen die der vorhin beschriebenen Harze kaum geändert.

Harz aus Furalcinnamylidenacetone<sup>12)</sup>:



5,0 g Furalcinnamylidenacetone (Schmelzp. 96–98°) wurden im Kohlensäurestrom langsam auf ungefähr 190–200° erhitzt. Bei dieser Temperatur setzt unter starker Wärmeabgabe — das Thermometer steigt bis über 300° — die Harzbildung ein und ist in wenigen Minuten beendet. Es wurden 4,75 g eines braunschwarzen, spröden Harzes (Schmelzp. 135–155°) erhalten, dessen Löslichkeiten denen der vorangehenden Harze entsprechen.

Harz aus Difuralacetone<sup>13)</sup>:



Difuralacetone wurde in gleicher Weise 4–5 Stunden auf 200–210° erhitzt. Innerhalb dieser Zeit erfolgt die Bildung eines schwarzbraunen, springharten, glänzenden Harzes (Schmelzp. 55–75°), dessen Löslichkeiten ungefähr jenen des Harzes aus Dicinnamylidenacetone entsprechen. [A. 149.]

## Aus Vereinen und Versammlungen.

### Gesellschaft für Geschichte der Naturwissenschaften, der Medizin und der Technik am Niederrhein.

46. Sitzung. Hörsaal der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zu Leverkusen am 22. Juni 1922. Vorsitz Geh.-Rat Prof. Dr. Richard Anschütz, Bonn.

Herr Richard Anschütz, Bonn, sprach über: „August Kekulé's Ideen über die Existenzmöglichkeit sog. Isotopen“, die in einer nur in französischer Sprache veröffentlichten Abhandlung der Bulletins del' Académie royale de Belgique [3] 19, 411–20 Séance 1. 4. 1865, enthalten sind, betitelt: „Considérations présentées par M. Kekulé, a l'occasion d'un mémoire de M. Stas: Sur les lois des proportions chimiques“.

Kekulé erörtert zunächst das Ergebnis der Arbeiten von Stas, nach denen die 1815 von dem Engländer William Prout aufgestellte Hypothese: Die Atomgewichte der Elemente sind Multipla von dem Atomgewicht des Wasserstoffs, nicht mehr haltbar ist. Er geht dann über zu Betrachtungen von Marignac und von Alex. Williamson, nach denen zusammengesetzte Körper einen kleinen Überschuss des einen ihrer Elemente enthalten könnten und knüpft daran folgende, in deutscher Übersetzung wiedergegebene Ausführungen:

„Man könnte in diesen Betrachtungen noch viel weiter gehen, stets den Gesichtspunkt festhaltend, daß sie mit den Grundsätzen, den Methoden und Forderungen der exakten Wissenschaften nichts zu tun haben und ganz und gar dem Gebiete der nachsinnenden Philosophie angehören.“

Man könnte z. B. bestreiten, daß die Atome eines und desselben Elementes ganz genau dieselbe Größe und dasselbe Gewicht hätten, man könnte von ihnen annehmen, daß ihr Gewicht in äußerst geringen Grenzen kleine Verschiedenheiten zeige — variere. Die Atome jedes Elementes würden sich untereinander wie die Körner einer bestimmten Getreideart oder die Eier einer Vogelart verhalten; aber sie unterschieden sich von denen eines anderen Elementes, wie sich die Körner zweier Getreidearten oder die Eier zweier Vogelarten voneinander unterscheiden.

Man könnte weiter sagen, wenn die Atome eines gegebenen Elementes nicht von derselben Größe sind, dann könnte es wohl sein, daß bei irgendeiner Reaktion, in die ein Teil dieser Atome eintritt, ein anderer Teil in eine andere eintritt; es könnte sein, sage ich, daß die großen Atome sich vorzugsweise in dem einen, die kleinen dagegen in einem anderen Produkt finden. Man könnte annehmen, daß bei Reaktionen dieser Art sozusagen eine Siebung der Atome stattfände.“

Herr Dr. Fritz Graebner, Köln, Prof. der Ethnologie an der Universität Bonn, sprach über: „Haarbeizen als kulturgeschichtliches Problem“.

Unwichtig erscheinende Probleme werfen manchmal erstaunliche Schlaglichter auf große kulturgeschichtliche Vorgänge. Die Frage nach dem Einflusse der weißen Rasse auf die Kultur der Menschheit

<sup>12)</sup> Bauer u. Dieterle, Ber. 44, 2701. M. Giua, Gazz. 47, I, 86–89.

<sup>13)</sup> Minunni, Gazz. 27, II, 274. Beilstein, III, 521.