

Studien über den Zusammenhang zwischen Verharzungsfähigkeit und Konstitution chemischer Verbindungen III.

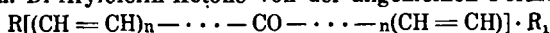
Beschreibung eines neuen Verfahrens zur Darstellung synthetischer Harze.

Von WALTHER HERZOG und J. KREIDL, Wien.

Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Vereinigten Chemischen Fabriken, Wien XXI.

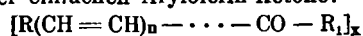
(Eingeg. 2./10. 1922.)

Vor kurzem haben wir in dieser Zeitschrift¹⁾ die Darstellung einer neuen Klasse harzartiger Verbindungen durch Wärmepolymerisation der symm. Di-Arylolefin-Ketone von der allgemeinen Formel:



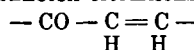
beschrieben.

Wir bringen heute die Beschreibung der harzartigen Polymerisationsprodukte der einfachen Arylolefin-Ketone:



$R_1, R_2 = \text{Aryl oder Alkyl}$

wodurch wir nun einwandfrei den Nachweis erbracht haben, daß die Verharzungsfähigkeit dieser Verbindungen lediglich der als „resinophoren Gruppe“ bezeichneten Atomkonstellation



zugeschrieben werden muß.

Der analytische Nachweis der erfolgten Polymerisation wurde bei den Harzen aus Anisylidenaceton (Anisalaceton) und Cinnamylidenaceton (Cinnamalaceton) geführt. Die ziemlich umständliche Analyse auch der anderen harzartigen Produkte erübrigte sich aus Analogiegründen. Auch hier sind natürlich die physikalischen Daten der beschriebenen Harze von der jeweilig erfaßten Polymerisationsstufe abhängig.

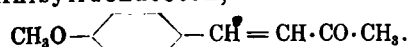
Wir fanden auch diese Beobachtungen in der Literatur durchaus bestätigt. So hatte Borsche²⁾ bei seinen Arbeiten über Anlagerungsprodukte von Phenyllessigsäureestern an ungesättigte Verbindungen, z. B. an Benzylidenaceton gefunden, daß bei dieser in alkoholischem Medium in Gegenwart von Natrium durchgeführten Reaktion der größte Teil des Benzylidenacetons verharze, und diese Verbindung auch für sich allein mit Natriumäthylat ein neutrales, in den üblichen Solventen wenig lösliches Harz — offenbar war hier weitgehende Polymerisation eingetreten — ergab, das nach der Reinigung mit verdünnter Schwefelsäure ungefähr die Zusammensetzung des Benzylidenacetons aufwies. Auch die später zu besprechenden schönen Arbeiten desselben Autors über das Kawaharz bestätigen unsere beim Cinnamylidenaceton gemachten Erfahrungen.

Aber die Erkenntnis von dem harzbedingenden Charakter dieser Gruppe hat schon jetzt weit über den relativ engen Rahmen dieser Klasse von Verbindungen hinaus anregend und befruchtend gewirkt. So kann unter andern in dem beim Schmelzen von reinem Phenolphthalein erhaltenen Harze und auch in den wichtigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden mit großer Wahrscheinlichkeit dieser „Resinophor“ angenommen werden, wodurch in die bisher wenig klaren Verhältnisse, besonders dieser letzteren Klasse von Harzen, immerhin etwas Licht gebracht wurde.

Beschreibung der Versuche.

Harz aus Benzylidenaceton, $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot CO \cdot CH_3$. Benzylidenaceton³⁾ (Siedep. 260–262° bei Atm.-Druck) wird ungefähr 12 Stunden im Kohlensäurestrom auf 230–240° erhitzt. Nach dem Erkalten erhält man ein rötlich-braunes, mäßig hartes Harz vom Schmelzp. 60–65°, das sehr leicht in Benzol und Homologen, Chloroform und verwandten Verbindungen, Äther, Aceton, Eisessig, Essigester, fetten Ölen, ziemlich leicht in Terpentinöl und Tetralin, kaum in Petroläther, Benzin und Alkohol löslich ist. Aus den Lösungen scheidet sich beim Verdunsten des Lösungsmittels ein gegen Licht, Luft und Wasser gut beständiges Lackhäutchen ab.

Harz aus Anisylidenaceton,



¹⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 67, 465–467 [1922].

²⁾ Ber. 42, 4496–99 [1909]. Ferner finden wir in der neuesten Literatur in einer Arbeit von K. Freudenberg u. L. Orthner (Ber. 55, 1748 bis 1751 [1922]) soeben die Mitteilung, daß das Oxychalkon (Benzal-o-Oxy-

acetophenon): $C_6H_5 - CH=CH \cdot CO - \langle \text{Benzolring} \rangle$ bei der Behandlung mit ver-



dünnter Salzsäure teilweise verharze.

³⁾ Vorländer und Villiger, Ber. 35, 1192 [1902].

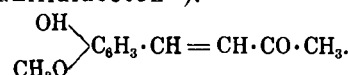
Angew. Chemie 1922. Nr. 90.

14,2 g Anisylidenaceton⁴⁾ (Schmelzp. 72°) wurden ungefähr 4 Stunden auf 220–225° im Kohlensäurestrom erhitzt. Man erhält dann 13,4 g eines rötlich-gelben, springharten, durchsichtigen Harzes, welches leicht löslich ist in Benzol- und gechlorten Methankohlenwasserstoffen, Aceton und Essigester; von diesen eignen sich die beiden ersten Lösungsmittel vorzüglich zur Herstellung von Lacken, ebenso das Tetralin, in dem das Harz mäßig löslich ist. Dagegen ist es in Terpentinöl, Äther und Alkohol wenig, in Benzin und Petroläther unlöslich.

Zur Analyse wurde das Harz in Aceton ziemlich verdünnt gelöst, und die allenfalls filtrierte Lösung tropfenweise unter Schütteln nur solange in viel überschüssigen Petroläther einfließen gelassen, als das ausfallende Produkt pulverig und noch nicht klebrig ist. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation erhält man ein gelblich-weißes, amorphes Pulver, das annähernd zwischen 110–120° schmilzt.

1. 20,980 mg Subst.:	58,005 mg CO ₂ ,	12,400 mg H ₂ O
2. 13,800 mg „	38,135 mg CO ₂ ,	8,005 mg H ₂ O
(C ₁₁ H ₁₂ O ₂) _x	Ber. C 74,96, H 6,87	
	Gef. C 75,40, H 6,61	
	„ C 75,37, H 6,49	

Harz aus Vanillalaceton^{5a)}:



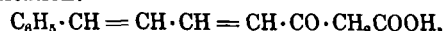
3,5 g dieses ungesättigten Ketons wurden gegen zwei Stunden im inerten Gasstrom auf ungefähr 230° erhitzt. Es ergaben sich 3,3 g eines rötlichbraunen, springharten Harzes, welches im Intervall 60–80° schmilzt und außer in gechlorten Methankohlenwasserstoffen (Chloroform) und Aceton (Lacke) auch in verdünntem Alkali leicht löslich ist; aus dieser Lösung wird das Harz durch verdünnte Säuren als amorphes Pulver gefällt.

Harz aus Cinnamylidenaceton, $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot CH=CH \cdot CO \cdot CH_3$. Cinnamylidenaceton (Schmelzp. 68°)⁶⁾ von dem die bezeichnende Literaturangabe vorhanden war, daß es beim Versuch der Destillation im Vakuum verkohle, wurde ungefähr 6 Stunden im Kohlensäurestrom auf 220° erhitzt, wobei in annähernd 95%iger Ausbeute — es findet eine geringgradige Abspaltung von Zimtaldehyd statt — ein rötlichbraunes, springhartes, durchsichtiges Harz vom Schmelzp. 55–70° resultierte, das sich in seinen Löslichkeiten von dem vorhin beschriebenen Harz nur durch eine gute Löslichkeit in Äther unterscheidet.

Zur Analyse wurde das Harz (10 g) in Äther (40 ccm) gelöst, und die filtrierte Lösung wieder tropfenweise unter Schütteln in überschüssigen Petroläther einfließen gelassen. Nach fünfmaliger Wiederholung dieser Operation unter stetiger Verminderung des Lösungsmittels wurde schließlich eine gelbe, amorphe Fällung vom Schmelzp. 130 bis 150° erhalten, welche der Analyse zugeführt wurde.

21,740 mg Subst.:	67,040 mg CO ₂ ,	13,315 mg H ₂ O
(C ₁₂ H ₁₂ O ₂) _x	Ber. C 83,67%, H 7,03%	
	Gef. C 84,10%, H 6,85%	

Dieses Cinnamylidenaceton ist nun von erhöhtem Interesse, weil es in Form seiner Monocarbonsäure, der Kawasäure⁷⁾ (Schmelzp. 164–165°) von der Konstitution:

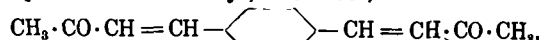


die unter Kohlensäureabspaltung leicht in das Cinnamylidenaceton übergeht, den Hauptbestandteil (70–75%) des Kawaharzes bildet. Daraus ist ersichtlich, daß sich die Natur oft derselben Bausteine zur Harzsynthese bedient, die hier wohl in Anbetracht der außerordentlich viel milderen biosynthetischen Methode nur bis zur physikalischen Eigenart des Balsams gediehen ist.

Harz aus Cinnamylidenacetophenon, $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot CH=CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. 4,7 g dieses Ketons wurden ungefähr 2 Stunden im Kohlensäurestrom auf 190–200° erhitzt. Nach dem Erkalten ergaben sich 4,5 g eines Harzes, das zwischen 58–64° schmolz und ähnliche Eigenschaften aufwies, wie die bisher beschriebenen Harze.

Harz aus dem Kondensationsprodukt aus Terephthalaldehyd und Aceton.

1-4-Di-(γ-Keto-α-Butenyl)-Benzol⁷⁾



4,3 g dieser Verbindung (Schmelzp. 156°), welche den „Resinophor“: $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ doppelt enthält, wurden ungefähr 1 Stunde im

⁴⁾ Baeyer u. Villiger, Ber. 35, 1192 [1902].

^{5a)} Tiemann, Ber. 18, 3492 [1885], Francesconi u. Cusmano, Gazz. 38, II, 70–97.

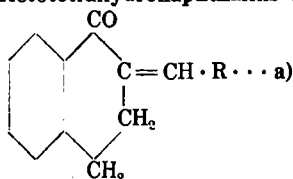
⁶⁾ Diehl u. Einhorn, Ber. 18, 2821 [1885].

⁷⁾ Borsche u. Roth, Ber. 54, 2229–35 [1921].

⁷⁾ W. Löw, Ann. 231, 379.

Kohlensäurestrom auf 210° erhitzt. Es ergaben sich 4,15 g — infolge geringer Sublimation des Ausgangsmaterials — eines rotbraunen, springharten, durchsichtigen Harzes, das annähernd zwischen 129° und 133° schmilzt, leicht löslich in gechlorten Methankohlenwasserstoffen, wenig in Benzol und Homologen, Aceton, Tetralin, Eisessig und fetten Ölen, und unlöslich in Alkohol, Benzin und Terpentinöl ist.

Bisher haben wir stets Harze beschrieben aus Ausgangsstoffen, in denen die „Resinophore Gruppe“: $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ lediglich im Verband aliphatischer Ketten eingeschlossen erschien. Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob auch Verbindungen, bei denen diese Gruppe ganz oder teilweise im cyclischen Gewande vorliegt, verharzungsfähig sein würden. Diese Versuche wurden mit den Arylidverbindungen des α -Ketotetrahydronaphthalins (α -Tetralon)⁸⁾

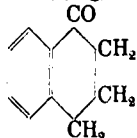


durchgeführt, die also die Carbonylgruppe des genannten „Resinophors“ in cyclischem Gefüge enthielten. Tatsächlich waren auch diese Verbindungen der Wärmepolymerisation zugänglich.

Harz aus Benzyliden- α -Tetralon $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{a}$. 3,5 g dieser erst kürzlich gut zugänglich gewordenen Verbindung vom Schmelzpunkt 105–106°, die sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe löst (Claisens Reaktion), wurden im Kohlensäurestrom ungefähr 20 Stunden auf 270–280° erhitzt. Es resultiert ein dunkles, springhartes Harz, welches zwischen 75 und 90° schmolz und in seinen Eigenschaften von den bisher beschriebenen Harzen kaum abwich.

Harz aus Cinnamyliden- α -Tetralon
 $\text{R} = -\text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{a}$.

Diese bisher in der Literatur nicht beschriebene Verbindung wurde aus α -Ketotetrahydronaphthalin (7,5 g):



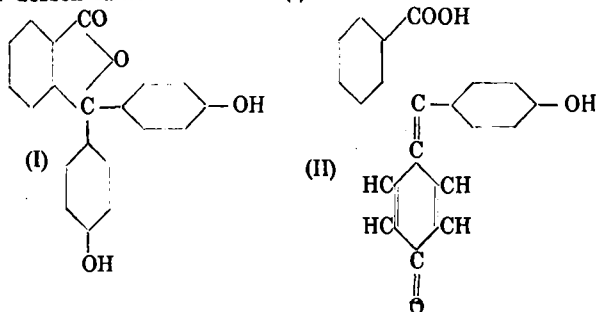
und Zimtaldehyd (7 g) in Alkohol (15 ccm) mit einigen Tropfen konz. Natronlauge erhalten. Sie kristallisiert aus Methylalkohol in großen, gelben Blättern vom Schmelzpunkt 132–134° und löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbstichig-roter Farbe. (Halochromie).

20,970 mg Subst.: 67,675 mg CO_2 , 12,320 mg H_2O
Ber. C 87,65%, H 6,20%
Gef. C 88,01%, H 6,57%

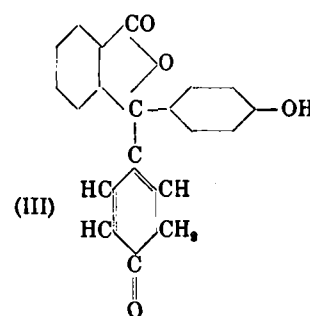
5,2 g des Cinnamyliden- α -Tetralons wurden nun einige Minuten, wie vorhin, auf ungefähr 230° erhitzt. Wir erhielten 5,15 g eines zwischen 70 und 85° schmelzenden Harzes, welches bis auf die etwas größere Löslichkeit in Alkohol und Benzin dieselben physikalischen Eigenschaften aufwies, wie die bereits angeführten Harze.

Beim Durchforschen der Literatur nach harzbildenden Verbindungen stießen wir auf die bemerkenswerte Notiz, „daß das reine Phenolphthalein⁹⁾ bei 250–253° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelze, die bei 217–210° zu einer firnisartigen, von Sprünge durchsetzten, glasigen Masse erstarre“. Die Nachprüfung dieser Beobachtung ergab deren Richtigkeit. Das erhaltene Harz, das offenbar, wenn auch in wesentlich unreinerem Zustand, stets bei der Phenolphthaleinherstellung abfällt, löst sich in verdünnter Natronlauge mit der bekannten violett-roten Farbe des kristallisierten Phenolphthaleins, aus welcher Lösung beim Versetzen mit verdünnten Säuren wieder die depolymerisierte Verbindung fällt, welche durch Umkristallisieren aus wenig Methylalkohol reines, kristallisiertes Phenolphthalein von bekanntem Schmelzpunkt ergibt. Hiermit ist also bewiesen, daß es sich auch hier lediglich um ein Polymerisationsprodukt handelt.

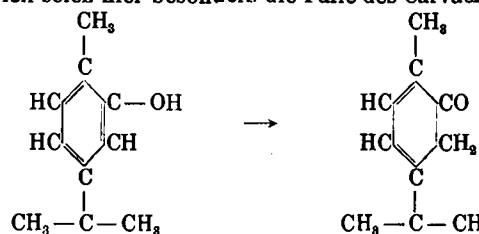
Zur Erklärung dieser Verharzungsfähigkeit des Phenolphthaleins, die in dessen laktoider Formel (I):



keine Lösung findet, muß entweder die gewissen Derivaten des Phenolphthaleins zugrunde liegende chinoid Struktur (II) (Stieglitz) oder aber unter Annahme von Desmotropieerscheinungen die Formel (III)



in Betracht gezogen werden. Es ist ja längst bekannt, daß bei Phenolen oft Enol-Keto-Isomerien in Erscheinung treten. Von einwertigen Phenolen seien hier besonders die Fälle des Carvacrol-Carvons¹⁰⁾:

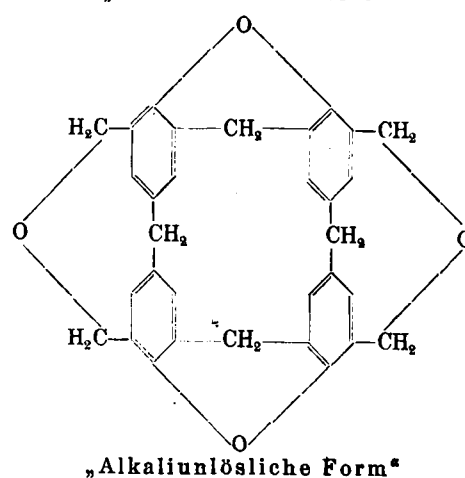
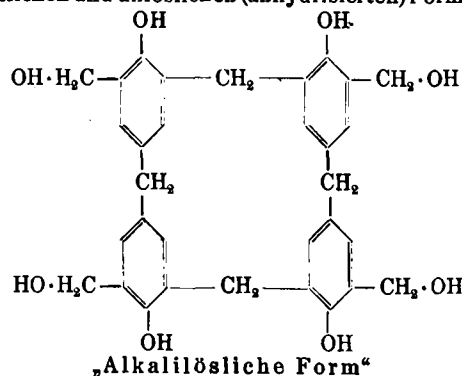


sowie des α - und β -Naphthols¹¹⁾, von mehrwertigen Phenolen die des Brenzcatechins, Resorcins und Pyrogallols¹²⁾ und des Phloroglucins¹³⁾ angeführt.

Gleichgültig welche der Formeln (II) oder (III) man nun für das geschmolzene Phenolphthalein als zu Recht bestehend annimmt, immer findet sich in diesem die „resinophore Gruppe“: $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ vor, hier allerdings in rein cyclischem Gewande.

So kann also wohl auch die Verharzungsfähigkeit des Phenolphthaleins zwanglos dieser Gruppe zugeschrieben werden.

Von weit höherer Bedeutung scheint aber dieser „Resinophor“ für die Deutung des Harzcharakters der Phenol-Aldehyd-Kondensationsprodukte. Die exakte Konstitutionserfassung dieser Harze liegt wohl bis heute noch sehr im argen. Doch steht immerhin fest, daß die von Bakeland¹⁴⁾ seinerzeit vorgeschlagene Kettenformel wegen der außerordentlichen Resistenz dieser Produkte keine besondere Wahrscheinlichkeit hat. Dagegen hat Raschig¹⁵⁾ vor ungefähr einem Jahrzehnt in sehr klarer, anschaulicher Weise unter Zugrundelegung eines der möglichen Isomeriefälle für diese Harze zwei Formeln entwickelt, die er je nach der Menge des angewandten Formaldehyds als Bakelite (I und II) bezeichnet. Von diesen sei hier nur Bakelite (II) in seiner alkalilöslichen und unlöslichen (anhydrierten) Form reproduziert:



¹⁰⁾ Meyer-Jacobson, II. Band, I. Teil, S. 377 [1902].

¹¹⁾ P. Friedlaender, Monatsh. f. Chem. 28, 138–142 [1908].

¹²⁾ P. Friedlaender, Monatsh. f. Chem. 28, 179–185 [1908].

¹³⁾ Meyer-Jacobson, II. Band, I. Teil, S. 425 [1902].

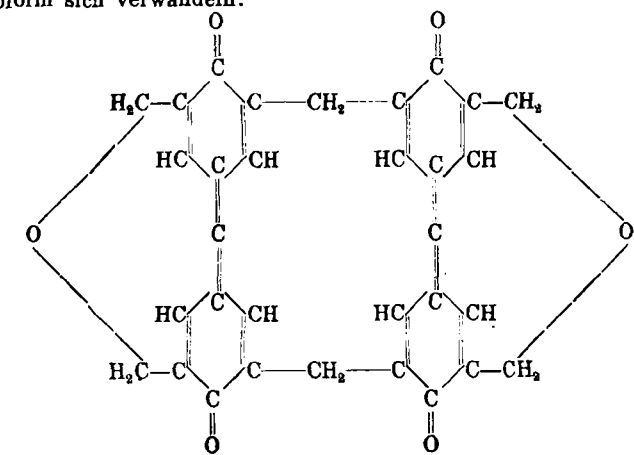
¹⁴⁾ Chem.-Ztg. 1909, 317, 326, 347, 358.

¹⁵⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 25, 1946–47 [1912].

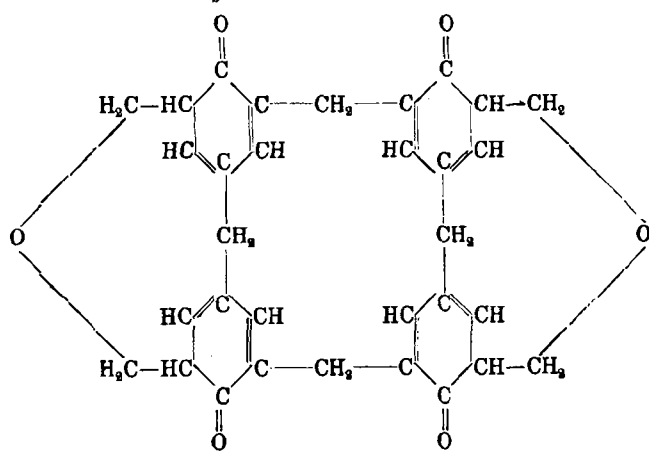
⁸⁾ G. Schroeter D.R.P. 346948 u. 352720.

⁹⁾ Erdmann, Org. Präparatenkunde, S. 327 [1894].

Von diesen beiden Formeln soll der Raumerparnis wegen nur die letztere an der Hand der beim Phenolphthaleinharz entwickelten Anschauungen diskutiert werden. Dann wären auch hier die zwei Möglichkeiten der chinoiden und desmotropen Konstitution gegeben, wobei in letzterem Falle bloß die Annahme gemacht werden muß, daß die zur Erzielung eines unlöslichen Produktes von Raschig vorgesehene Wasserabspaltung aus den Hydroxylgruppen nur bei den (hier seitlichen), offenbar leichter anhydrierbaren, aliphatischen Hydroxylgruppen stattfindet, wogegen die phenolischen Hydroxyle beim Übergang aus dem löslichen in den unlöslichen Zustand in Gegenwart der geringen Mengen noch vorhandenen Kontaktmittels in die tautomere Ketoform sich verwandeln:

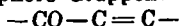


„Chinoide Formel“



„Desmotrope Formel“

Von diesen beiden Formeln hat allerdings die „Chinoide“ hier die geringere Wahrscheinlichkeit, da bei Annahme derselben eine Aboxydation von Wasserstoff stattfinden müßte, für die hier bei den Phenol-Aldehydkondensationen nicht die Voraussetzung gegeben zu sein scheint. Dagegen hat die letztere, die desmotrope Formel viel für sich, da sie ja bloß durch einfache Atomverschiebung den ausgeprägten Harzcharakter dieser Produkte, die nunmehr im Raschig-schen Molekül vier resinophore Gruppen:



enthalten, zwanglos erklärt.

Bei den noch alkalilöslichen Anfangskondensationsprodukten dieser Reihe wäre dagegen nur ein geringer Bruchteil der vorhandenen phenolischen Hydroxyle in der desmotropen Ketoform anzunehmen, der sich möglicherweise durch Ketonreagenzien nachweisen lassen wird. Aber selbst im Falle eines Mißlingens dieses Nachweises wäre dies noch kein Beweis gegen unsere Theorie, da ja, ähnlich wie beim Resorcin, die Desmotropie nicht so stark ausgeprägt zu sein braucht, um ein Ansprechen auf Hydroxylamin oder Phenylhydrazin zu gewährleisten.

Beim Übergang in die unlösliche Form müßte dann die Ketonisierung der phenolischen und die Anhydrierung der aliphatischen Hydroxyle stetig fortschreiten, bis schließlich der durch die zweite Formel gegebene Endzustand völliger Unlöslichkeit erreicht ist.

Nach unserem Dafürhalten scheint dem Formaldehyd bei diesen Kondensationen vornehmlich die Rolle eines Molekülvermittlungsmittels zuzukommen, wodurch in erster Linie durch Schaffung größerer Molekülkomplexe und dann auch von Gemischen isomerer Verbindungen (Raschig) die kristallinen Tendenzen stark herabgemindert werden. Unsere Theorie findet übrigens in den Arbeiten von R. Pummerer¹⁴⁾, der durch gemäßigte Oxydation von Phenolen (mit Ferricyankalium, Bleioxyd, oder Eisenchlorid in Eisessig) zu harzartigen Produkten gelangte, eine starke Stütze. Offenbar sind in diesen Pummererschen Oxydationsprodukten der Phenole chinonartige Konstellationen mit dem „Resinophor“: $-\text{CO}-\text{C}=\text{C}-$ anzunehmen.

¹⁴⁾ Engl. Patent 165 408.

Letzten Endes würden natürlich (übrigens bereits in Gang befindliche) Versuche über die Verharzung der Chinone¹⁷⁾ selbst bei positivem Ausfall diese Resinophortheorie der Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukte außerordentlich stützen.

Wir sind uns nur zu sehr bewußt, auch damit dieses Problem nicht restlos gelöst zu haben, glauben aber doch dieses heikle Thema, welches seit der Publikation Raschigs eigentlich in Vergessenheit geraten ist, wieder eine Strecke vorwärts gebracht zu haben.

[A. 237.]

Zur Analyse von hochprozentigen Wolframlegierungen.

Von Dr. K. SEEL.

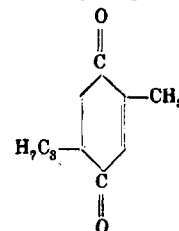
Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der Bergakademie, Freiberg i. S.

(Eingeg. 15./7. 1922)

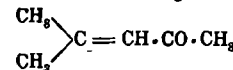
Bei der jetzigen großen technischen Bedeutung von geschmolzenem metallischen Wolfram und dessen hochprozentigen Legierungen hat auch deren Analyse an Wichtigkeit gewonnen. Es kommt hier vor allem die Legierung des Wolframs mit Eisen in Frage, allgemein als Ferrowolfram bezeichnet, dem auch andere Metalle zugesetzt werden. Diese Legierungen enthalten neben Kohlenstoff, auch meist Silicium und Aluminium. Die große Widerstandskraft der Wolframlegierungen gegenüber mechanischen und besonders chemischen Angriffen hat mannigfache, oft mit Schwierigkeiten verbundene Aufschluß- und Analysemethoden gezeitigt, von denen ich nur die Aufschlüsse durch Schmelzen kurz erwähnen möchte.

Die zerkleinerten Wolframeisenlegierungen, vorwiegend die Wolframstähle, werden zur Entfernung der Hauptmenge Eisen von R. Fieber¹⁾ mit Salzsäure, oder wie schon früher von R. Schöffel²⁾ angegeben mit Königswasser evtl. auch mit Ammonium- oder Natriumkupferchlorid behandelt, worauf der verbliebene gegläute Rückstand mit Soda aufgeschlossen wird. Als erster empfiehlt J. Preußner³⁾ das Material zuerst abzurösten und dann mit Soda aufzuschließen. Diese Art der Vorbehandlung schreibt auch in neuerer Zeit der „Chemikerausschuß des Vereins deutscher Eisenhüttenleute“ vor. Ebenso verfahren Th. Poleck und B. Grützner⁴⁾, die hochprozentiges Ferrowolfram in Händen hatten, und schlossen mit einem Gemisch von Sodapottasche auf. Andere wie A. Ziegler⁵⁾ und E. Kuklin⁶⁾ oxydieren vor dem Abrösten und Alkalicarbonataufschluß durch Abbrauchen mit Ammoniumnitrat. Dadurch wird das Wolfram oberflächlich oxydiert und der Platintiegel beim Abrösten nicht angegriffen. Der Aufschluß mit Soda und Salpeter nach vorausgegangenem Glühen an der Luft wird von H. Bornträger⁷⁾ angegeben. L. Weiß und A. Martin⁸⁾ schmelzen das metallische Wolfram ohne Vorbehandlung mit einem Soda-Pottaschegemisch und bei Kohlenstoffgehalt unter Salpeterzusatz zwei Stunden lang im Platintiegel, worauf sie

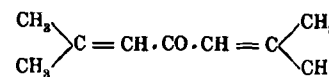
¹⁷⁾ Es sei schon an dieser Stelle auf die interessante Notiz im Meyer-Jacobson, II. Bd., I. Teil, S. 446 [1902] verwiesen, daß das Thymochinon:



welches bei 232° und 760 mm unzersetzt siedet, bei Belichtung in ätherischer Lösung Polymerisation zu einem Bithymochinon (Polythymochinon) erleidet. Die Bedeutung dieser „resinophoren Gruppe“: $-\text{CO}-\text{C}=\text{C}-$ ergibt sich auch aus der Literatur über die Darstellung des Mesithyloxyds:



und Phorons:



nach Claisen (Ann. 180, 4 [1876]) durch Kondensation von Aceton mit gasförmiger Salzsäure. Es wird hierbei das Auftreten größerer Mengen eines braunen Harzes — offenbar infolge Polymerisation der beiden angeführten Verbindungen — beschrieben.

¹⁾ R. Fieber, Chem. Ztg. 25, 1083 [1901].

²⁾ R. Schöffel, Ber. 12, 1863 [1879].

³⁾ J. Preußner, Zeitschr. f. analyt. Chem. 28, 173 [1889]; ders., Chem. Ztg. (Rept.) 13, 133 [1889].

⁴⁾ Chemiker-Ausschuß d. Ver. deutsch. Eisenhüttenleute, Chem. Zentralbl. [1920], IV, 268; Stahl u. Eisen 40, 857 [1920].

⁵⁾ Th. Poleck u. B. Grützner, Ber. 26, 35 [1893].

⁶⁾ A. Ziegler, Chem. Ztg. 13, 1060 [1889].

⁷⁾ E. Kuklin, Chem. Zentralbl. 75, I, 543 [1904].

⁸⁾ H. Bornträger, Zeitschr. f. analyt. Chem. 39, 362 [1900].

⁹⁾ L. Weiß u. A. Martin, Zeitschr. f. anorg. Chem. 65, 287 [1910].