

genat mit Schwefliger Säure entfärbt. Darauf wird mit Schwefelsäure gerade lackmus-sauer gemacht, über Talkum filtriert und zum Sirup eingedampft. Der gut getrocknete Sirup, der noch z.Tl. dimethylenzuckersaures Kalium enthält, wird mit 50 cem 1-proz. methanol. Chlorwasserstoffsäure 6 Stdn. unter Rückflußkühlung erhitzt und noch warm vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert. Der Ester krystallisiert beim Abkühlen der Lösung; aus Methanol 1.4 g (61% d.Th.) vom Schmp. 157°.

$$[\alpha]_D^{20}: +1.32^{\circ} \times 2 / 1 \times 0.0779 = +33.8^{\circ} \text{ (Wasser).}$$

Ein nach den Angaben von H a w o r t h ¹⁰) durch Methylenierung von saurem zucker-saurem Kalium und anschließende Veresterung dargestelltes Vergleichspräparat schmolz ebenfalls bei 157°. Misch-Schmp. der beiden Dimethylester 157°.

3. Harry Schmidt: *p*-Menthen-(8,9)-diol-(1,2), ein Autoxydationsprodukt des Limonens.

[Aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. A.G., Miltitz b. Leipzig.]

(Eingegangen am 6. Juli 1948.)

Limonen liefert bei der Einwirkung von Sauerstoff neben Carveol und Carvon als krystallisiertes Autoxydationsprodukt *p*-Menthen-(8,9)-diol-(1,2), dessen Konfiguration mit dem von H. Meerwein beschriebenen Limonen-glykol-(1,2) übereinstimmt.

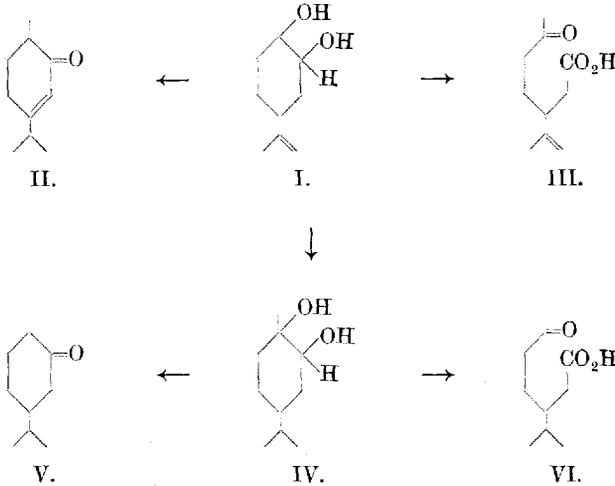
Bei der Einwirkung von freiem Sauerstoff auf Terpenkohlenwasserstoffe entstehen neben flüssigen, charakteristisch riechenden Autoxydationsprodukten (Alkoholen und Ketonen) oft auch feste, kaum riechende Produkte, die sich in Form feiner Nadeln an den Gefäßwänden absetzen. Bekannt sind die Sobrerolkrystalle (Pinolhydrat) beim Terpentinöl; auch beim Phellandren¹⁾ und Limonen²⁾ sind die gleichen Erscheinungen beobachtet worden. Während die Natur der aus Pinen und Phellandren entstehenden Krystalle größtenteils geklärt ist — es handelt sich um ungesättigte Terpenylglykole — ist die Verbindung, die sich nach Beobachtungen von A. Blumann und O. Zeitschel³⁾ neben Carveol und Carvon bei der Autoxydation des Limonens bildet, als solche noch nicht untersucht worden. R. Dupont³⁾ vermutet, daß es sich um dasselbe *p*-Menthen-(8,9)-diol-(1,2) handelt, das er in geringer Ausbeute bei der katalytischen Oxydation optisch uncinheitlichen Limonens mit freiem Sauerstoff erhalten hat und dessen Konstitution er durch Vergleich (Misch-Schmelzpunkt) mit einem nach H. Meerwein⁴⁾ aus dem gleichen Ausgangsmaterial über das Oxyd dargestellten Limonen-glykol-(1,2) als bewiesen ansieht.

Gelegenheit zur Untersuchung gab die Betriebs-Destillation einer größeren Menge mehrere Jahre alten Limoneus aus Kümmelöl, bei der das krystallisierte Autoxydationsprodukt in ausreichender Menge anfiel. Es ist optisch aktiv, krystallisiert aus Wasser in glänzenden Blättchen vom Schmp. 60°, enthält 3 Mol. Krystallwasser und verwittert beim Liegen an der Luft nach kurzer Zeit. Bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierbar, schmilzt es wasserfrei bei 73°. Analyse, Bromtitrationszahl und Hydroxyl-Gehalt nach Zerewitinoff zeigen ein einfach ungesättigtes Glykol C₁₀H₁₈O₂ an, dessen Oxygruppen in *o*-Stellung zueinander stehen müssen, da sie sich durch Bleitetraacetat oxydieren lassen. Die Acetylierung verläuft nicht quantitativ, was für die tertiäre Natur einer Oxygruppe spricht. Durch Wasserabspaltung mit Ameisensäure

¹⁾ Ber. Schimmel & Co. April 1901, 13; M. Clover, C. 1907 II, 1795 und 1908 II, 60; H. Schmidt, Dissertat. Göttingen 1925, S. 40; H. Faber, Dissertat. Göttingen 1927, S. 23; Bodendorf, Arch. Pharmaz. 271, 9 [1933]; R. Dupont, Bull. Ind. Chim. Belge, 1940, 7. ²⁾ B. 47, 2623 [1914]. ³⁾ Bull. Ind. Chim. Belge 1940, 6.

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 113, 19 [1926].

entsteht inakt. Carvenon (II) und durch Chromsäureoxydation eine aktive Ketosäure $C_{10}H_{16}O_3$ (III). Diese Ergebnisse weisen auf ein *p*-Menthen-glykol (I) mit Stellung der Oxygruppen an den C-Atomen 1 und 2 und Lage der Doppelbindung in der Seitenkette hin. Die optische Aktivität der Ketosäure verlangt ein Asymmetriezentrum an C^4 , so daß von hier die Doppelbindung nicht ausgehen kann, sondern zwischen C^8 und C^9 liegen muß.



Die Entstehung des inaktiven Carvenons erklärt sich zwanglos durch Wanderung der Doppelbindung in den Ring und Racemisierung von C^1 bei der Wasserabspaltung.

Die Hydrierung des Menthenglykols mit einem neutralen Nickelkatalysator führt zu einem sterisch einheitlichen, gesättigten Glykol $C_{10}H_{20}O_2$ (IV) vom Schmp. 89° (krystallwasserhaltig Schmp. 52°), während die Palladiumhydrierung ein flüssiges Glykol liefert. Das bei 89° schmelzende Hydrierungsprodukt geht durch Wasserabspaltung in (+)-Tetrahydrocarvon über und liefert bei der Chromsäureoxydation β -Isopropyl- δ -acetyl-*n*-valeriansäure, deren Semicarbazon bei etwa 160° schnilzt.

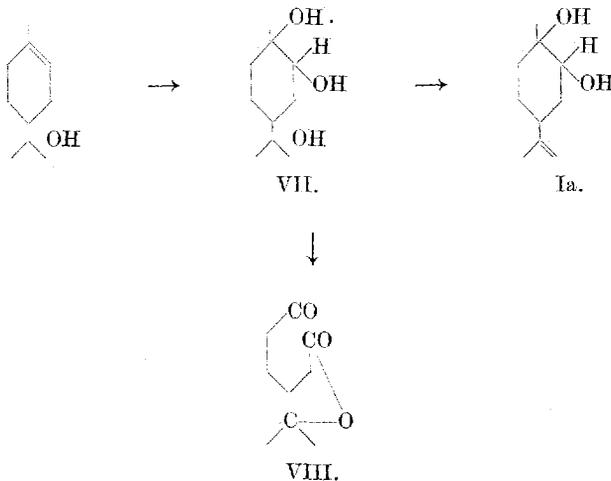
Die Hydratisierung des Menthenglykols mit verdünnter Schwefelsäure gibt ein Trioxyterpan (VII) vom Schmp. 128° , das bei der Oxydation in das gleiche Ketolacton (VIII) übergeht, welches man durch Oxydation eines Trioxyterpans aus *d*- α -Terpineol erhält.

Das *p*-Menthen-(8,9)-diol-(1,2) (I) hat 3 asymmetrische C-Atome; die 8 aktive und 4 racemische Raumformen bedingen. Obwohl ein exakter chemischer Konfigurationsbeweis noch nicht erbracht werden kann, deutet das Vermögen, Wasser zu binden auf eine *cis*-Stellung der Oxy-Gruppen hin, da in dieser Lage die Nebervalenzkräfte der Sauerstoffatome in einer Richtung wirken. In Analogie hierzu steht das Verhalten der Terpene, von denen nach A. v. Baeyer⁵⁾ nur die *cis*-Form das bekannte Terpinhydrat bildet. Wie die Methyl- und Isopropenyl-Gruppe zueinander liegen, läßt sich vorläufig nicht entscheiden.

⁵⁾ B. 26, 2861 [1893].

R. Dupont³⁾ hingegen nimmt für sein bei der katalytischen Oxydation des Limonens erhaltenes Produkt ohne Angabe von Gründen die *trans*-Stellung der Oxy-Gruppen an.

Die Eigenschaften unseres Limonen-Autoxydationsprodukts stimmen nun vollkommen mit denjenigen eines von H. Meerwein⁴⁾ aus *d*-Limonen mit Benzopersäure dargestellten und konstitutionell aufgeklärten Limonen-glykols-(1,2) überein, dessen Synthese schon früher von Prileshajew⁶⁾ durchgeführt worden ist. Ein Vergleich beider Stoffe bewies die völlige Gleichheit (Misch-Schmelzpunkt), wenn sie aus hochaktivem Limonen erhalten worden waren. Anders verhält es sich mit einem von A. Ginzberg⁷⁾ aus *inaktiv*. 1,2,8-Trioxymenthan mit Essigsäureanhydrid dargestellten ungesättigten Glykol vom Schmp. 63–64°, dem ebenfalls die Konstitutionsformel I zugeschrieben wird. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurde die Ginzbergsche Synthese mit optisch aktivem Ausgangsmaterial (*d*-Terpineol) wiederholt und hierbei ein aktives Glykol vom Schmp. 71–72° (Ia) erhalten, das mit unserem Limonen-Autoxydationsprodukt stereoisomer ist. Wie dieses geht es bei der Wasserabspaltung in Carvenon über und gibt bei der Oxydation die gleiche Ketosäure, bindet aber kein Krystallwasser, was auf *trans*-Stellung der Oxy-Gruppen schließen läßt.

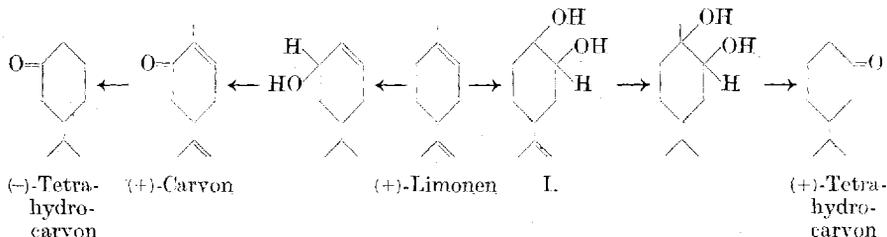


Die Entstehung des *p*-Menthendiols ließe sich am einfachsten durch Wasseranlagerung an die Ringdoppelbindung des Carveols, des primären Autoxydationsprodukts des Limonens erklären. Auf Grund des genetischen Zusammenhangs, der zwischen (+)-Limonen, (+)-Carvon und (–)-Carvon besteht, scheidet jedoch Carveol als ein solches Zwischenprodukt aus. Bekanntlich greift der Sauerstoff diejenige CH_2 -Gruppe des Limonens an, die der Doppelbindung am C¹ benachbart ist und auf der anderen Seite des Rings liegt, während die Umwandlung des Limonens in das Carvon über das Nitrosochlorid zu einem Keton führt, das die Ketogruppe auf der gleichen Seite des Rings trägt,

⁴⁾ B. 42, 4811 [1909].

⁷⁾ B. 29, 1198[1896].

wie das Limonen die Doppelbindung. Da aus (+)-Limonen über das Nitroschlorid (–)-Carvon entsteht, das sich durch Hydrieren in das gleiche Tetrahydrocarvon überführen läßt, das durch Wasserabspaltung aus dem hydrierten *p*-Menthendiol erhalten wird, muß die sekundäre Oxy-Gruppe des Glykols auf der gleichen Seite des Rings liegen, auf der sich die Doppelbindung befindet⁸⁾. Mithin kann sich bei der Entstehung des *p*-Menthendiols der Sauerstoff nur an die Ringdoppelbindung angelagert haben, vielleicht in Form eines Moloxyds, das dann reduktiv gespalten wird⁹⁾. Auch bei der synthetischen Darstellung aus Limonen mit Benzopersäure⁴⁾ oder Wasserstoffperoxyd¹⁰⁾ kann die Sauerstoffanlagerung nur so erfolgt sein.



Beschreibung der Versuche.

cis-p-Menthen-(8.9)-diol-(1.2). a) Krystallwasserhaltig: Die Vak.-Wasserdampfdestillation von 300 kg *d*-Limonen aus Kümmelöl, das mehrere Jahre schlecht verschlossen gelagert hatte, gab einen Nachlauf, der zu einem Krystallbrei erstarrte, und aus dem durch Abnutschen und Umkrystallisieren aus Wasser etwa 250 g glänzende, weiße, geruchlose Blättchen vom Schmp. 60° erhalten wurden; $[\alpha]_D^{20}$: +33° (10-proz. Acetonlösung). $C_{10}H_{18}O_2 + 3H_2O$ (224.2) Ber. C 53.51 H 10.78 Gef. C 54.12 H 10.53.

b) Krystallwasserfrei: Nach Entfernung des Wassers, die am schnellsten durch Destillation erreicht wird, krystallisiert das Glykol aus Petroläther in durchsichtigen Prismen vom Schmp. 72.5–73.5°; Sdp.₇₆₀ 262°, α_D^{20} : +31° (überschmolzen), $[\alpha]_D^{20}$: +48° (10-proz. Acetonlösung).

$C_{10}H_{18}O_2$ (170.2) Ber. C 70.58 H 10.58 2 OH 20.0 Gef. C 71.06 H 10.40 OH 21.5.

Bromtitration: 1 g Sbst. verbr. 5.3 ccm $n/2$ Brom-Chloroform-Lösung. Ber. für 1 Doppelbindung 5.9 ccm.

Carvenon aus *cis-p*-Menthendiol vom Schmp. 73°: 10 g Mentendiol wurden mit 10 g Ameisensäure (100-proz.) und 0.5 g konz. Schwefelsäure 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit Dampf destilliert. Das Destillat gab 5 g über das Semicarbazon gereinigtes Carvenon vom Sdp.₇₄₅ 231°; α_D^{20} : ±0°, n_D^{20} 1.48354, d_{15} 0.932.

$C_{10}H_{16}O$ (152.2) Ber. C 78.93 H 10.53 Gef. C 78.71 H 10.37.

Das Semicarbazon bildet sich langsam; aus Methanol harte Prismen vom Schmp. 200–202°. Die Mischprobe mit Carvenonsemicarbazon aus Dihydrocarvon zeigte keine Schmp.-Erniedrigung.

Oxim: Nach öfterem Umkrystallisieren aus Methanol Schmp. 91°.

Ketosäure $C_{10}H_{16}O_3$ aus *cis-p*-Menthendiol: 20 g Mentendiol wurden in 40 g Eisessig mit 14 g Chromtrioxyd, gelöst in 80 g 75-proz. Essigsäure, unter Rühren oxydiert. Nach 2-stdg. Rühren unter Erwärmen wurde neutralisiert und durch das Reaktionsprodukt Dampf geblasen, wobei nur Spuren von Öl übergingen. Die Rückstandsflüssigkeit wurde filtriert, 10mal kräftig mit Äther ausgeschüttelt und so 5.2 g unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Nach dem Ansäuern der in Äther nicht

⁸⁾ Die Autoxydation des (+)-Limonens, eines Bestandteils des Kümmelöls, führt eigenartigerweise nicht zu dem gleichfalls im Kümmelöl vorkommenden (+)-Carvon, sondern zu inakt. Carvon; vergl. A. Blumann u. O. Zeitschel, B. 47, 2623 [1914].

⁹⁾ Vergl. L. Schulz u. W. Treibs, B. 77, 377 [1944].

¹⁰⁾ J. Sword, Journ. chem. Soc. 127, 1632 [1925]; der Schmelzpunkt des inakt. wasserfreien Glykols wird mit 67.5° angegeben.

löslichen Anteile wurden durch Chloroform 8 g Ketosäure extrahiert, die nicht vollkommen rein zu erhalten war, sondern immer etwas Lacton enthält. Sdp., 173–174°, d_{15}^{20} 1.0510, α_D^{20} : $-3^{\circ} 24'$, n_D^{20} 1.47131, SZ. 266, VZ. 312 (ber. 308).

Das Semicarbazon bildet sich sofort in langen Nadeln vom Schmp. 181–182°.

$C_{11}H_{19}O_3N_3$ (241.2) Ber. C 54.73 H 7.9 Gef. C 55.02 H 7.92.

Bei der Spaltung durch Kochen mit Säuren trat erhebliche Lactonbildung ein.

Trioxymethan aus *cis-p*-Menthendiol: 10 g Mentendiol, krystallwasserhaltig, vom Schmp. 60°, wurden mit 400 g 5-proz. Schwefelsäure 35 Stdn. bei Zimmertemperatur geschüttelt und dann unter Kühlung neutralisiert; die Mischung wurde mit Dampf behandelt, um Terpene zu entfernen, das Wasser eingedampft, der Rückstand mit Alkohol extrahiert und der Extrakt i. Vak. destilliert. Zähflüssige Masse, die bald erstarrt, vom Schmp. 128° (aus Wasser); $[\alpha]_D^{20}$: +40° (10-proz. Acetonlösung).

$C_{10}H_{20}O_3$ (188.2) Ber. C 63.83 H 10.66 Gef. C 63.55 H 10.65.

Die Oxydation mit wäbr. Chrom-Schwefelsäure gab ein Ketolacton vom Schmp. 47° und $[\alpha]_D^{20}$: -42° (in 5-proz. Methanollösung). Ihr Semicarbazon vom Schmp. 197° zeigte keine Schmp.-Erniedrigung mit dem gleichschmelzenden Semicarbazon eines Ketolactons aus Trioxymethan (hergestellt aus *d*-Terpineol vom Schmp. 35° u. α_D^{20} : +83°).

Dihydro-*p*-menthen-diol-(1.2): 15 g krystallwasserfreies Mentendiol vom Schmp. 73° wurden in 100 g Äthanol mit 5 g neutralem Nickel-Katalysator bei 120° und 50 Atm. 3 Stdn. hydriert und i. Vak. destilliert. Zähflüssiges Öl, das bald erstarrte, vom Schmp. 88–89°; $[\alpha]_D^{20}$: +44° (10-proz. Acetonlösung). Das Glykol hat einen feinen Pfefferminzgeruch.

$C_{10}H_{20}O_2$ (172.2) Ber. C 69.71 H 11.61 Äquiv.-Gew. 86.1

Gef. „ 70.05 H 11.48 „ „ 89.6 (Zerewitinoff).

Oxydation mit Bleitetraacetat: 104.6 mg Dihydro-*p*-menthendiol verbr. 14.6 ccm n_{10} Bleitetraacetat-Lösung, was etwa 115% Menthandiol entspricht.

Aus Wasser krystallisiert das Menthandiol in glänzenden bei 51–52° schmelzenden Blättchen, die 3 Mol. Krystallwasser enthalten.

Tetrahydrocarvon aus Dihydro-*p*-menthendiol: 15 g Dihydro-*p*-menthendiol vom Schmp. 89° wurden mit der gleichen Menge Ameisensäure-Schwefelsäure 5 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Das über das Semicarbazon gereinigte Reaktionsprodukt war dem Geruch und den Konstanten nach Tetrahydrocarvon: Sdp., 218–220°, d_{15} 0.9076, α_D^{20} : +13.3°, n_D^{20} 1.45442.

Semicarbazon: Schmp. 190–191°.

Oxim: Schmp. 97–99°. Mit gleichschmelzendem *l*-Tetrahydrocarvonoxim gemischt, entstand *i*-Tetrahydrocarvonoxim vom Schmp. 103–105°.

Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$ aus Dihydro-*p*-menthendiol: 5 g Dihydro-*p*-menthendiol vom Schmp. 89° wurden mit 3.5 g Chromtrioxyd in Essigsäure-Lösung wie üblich oxydiert. Die rohe Ketosäure (2.3 g) gab das gleiche bei 160° schmelzende Semicarbazon, das bei der Chromsäure-Oxydation von Tetrahydrocarvon erhalten wird¹¹⁾.

cis-p-Menthen-(8.9)-diol-(1.2) aus *d*-Limonen: 50 g frisch dest. Limonen (α_D^{20} : +103°) in 100 g Chloroform gelöst, wurden bei 0° zu einer kalten, nach den Angaben von A. Kötz und Th. Steche¹²⁾ dargestellten Benzopersäure-Lösung gegeben. Die Lösung wurde unter öfterem Umschütteln so lange stehen gelassen, bis aus einer Jodkalium-Lösung (nach etwa 12 Stdn.) kein Jod mehr freigemacht wurde. Dann wurde mit gesätt. Kalilauge schwach alkalisch gemacht, vom ausgeschiedenen Kaliumbenzoat abfiltriert und das Reaktionsprodukt nach Entfernung des Chloroforms i. Vak. fraktioniert. Ausb. 25 g Limonenoxyd (d_{15} 0.932, α_D^{20} : +60°).

5 g Limonenoxyd wurden mit 25 g 1-proz. Schwefelsäure bei +2° 10 Stdn. kräftig gerührt, wobei das Öl dickflüssig wurde und Krystalle absatzte, die nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Wasser bei 60° schmolzen, $[\alpha]_D^{20}$: +35° (Aceton) zeigten und mit dem gleichschmelzenden Limonen-Autoxydationsprodukt gemischt keine Schmp.-Erniedrigung ergaben. Auch die wasserfreien Verbindungen vom Schmp. 73° waren identisch.

trans-p-Menthen-(8.9)-diol-(1.2) aus *d*-1.2.8-Trioxymethan: 100 g Trioxymethan (α_D^{20} : +16°¹³⁾ wurden mit 170 g Essigsäureanhydrid 8 Stdn. im Ölbad

¹¹⁾ A. v. Baeyer, B. 32, 3630 [1899]; E. Oehler, B. 29, 27 [1896]; O. Wallach, A. 339, 113 [1905].

¹²⁾ Journ. prakt. Chemie [2] 107, 193 [1924].

¹³⁾ Aus *d*-Terpineol (Schmp. 25°, α_D^{20} : +83°) durch Permanganatoxydation hergestellt; zähflüssige Masse, die glasig erstarrte.

(170°) gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Waschen wiederholt fraktioniert destilliert, wobei die höchst siedenden, hauptsächlich Trioxyterpenylacetat enthaltenden Fraktionen abgetrennt und durch Destillation in schwachem Vakuum in Essigsäure und Diacetat gespalten wurden. Erhalten wurden etwa 30 g Diacetatfraktionen (Sdp.₈ 155 bis 160°, α_D^{20} : +9°, VZ. 430), die verseift 25 g flüssiges Menthendiol (α_D^{20} : +13°) ergaben, aus denen *trans-p*-Menthendiol vom Schmp. 71–72° auskristallisierte; $[\alpha]_D^{20}$: +25° (10-proz. Acetonlösung). Die Verbindung kristallisiert ohne Wasser und schmilzt mit *cis-p*-Menthendiol vom Schmp. 73° gemischt bei 39°.

$C_{10}H_{18}O_2$ (170.2) Ber. C 70.58 H 10.58 Gef. C 71.06 H 10.44.

Umlagerung zu Carvenon: *trans*-Menthenglykol gibt bei der Wasserabspaltung mit Ameisensäure-Schwefelsäure in gleicher Ausbeute Carvenon wie die *cis*-Verbindung; Sdp.₇₆₀ 232°, d_{15}^{20} 0.930, α_D^{20} : ±0°, n_D^{20} 1.48131.

Semicarbazon: Schmp. 199–201°.

4. Kurt Hultzsch: Studien auf dem Gebiet der Phenol-Formaldehyd-Harze, XIV. Mitteil.*): Über die Ammoniak-Kondensation und die Reaktion von Phenolen mit Hexamethylentetramin.

[Aus den Laboratorien der Chemischen Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich.]
(Eingegangen am 24. Juli 1948.)

Die Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd und Ammoniak bzw. mit Hexamethylentetramin verläuft, wie an einfachen Beispielen gezeigt wird, als Phenol-Formaldehyd-Amin-Mischkondensation, wobei Bis- und Trisoxybenzyl-amin-Verbindungen entstehen. Dazu kommen, besonders bei höherer Temperatur, noch Oxido-Reduktionsvorgänge, welche die Bildung stark farbiger Azomethin-Verbindungen mit sich bringen.

Verschiedene Beobachtungen und Überlegungen wiesen darauf hin, daß tiefere Unterschiede zwischen den mit starken Alkalien hergestellten „einfachen“ Resolen und den mit Ammoniak kondensierten Harzen bestehen. So ist aus der Praxis bekannt, daß sich bei Verwendung von Ammoniak als Kondensationsmittel dieses aus dem Harz nicht mehr auswaschen läßt, daß es also offenbar chemisch gebunden wird. Ferner zeigen die „Ammoniak-Resole“ auch in ihren Eigenschaften deutliche Unterschiede gegenüber den einfachen Resolen. Schließlich aber ist bekannt, daß sich Formaldehyd und Ammoniak sofort zu Hexamethylentetramin umsetzen. Deshalb kann Ammoniak nicht die gleiche Funktion wie etwa Natriumhydroxyd bei der Phenolalkohol-Bildung¹⁾ ausüben. Es lag vielmehr nahe, sich der bereits von H. Lebach²⁾ geäußerten Meinung anzuschließen, daß nämlich Hexamethylentetramin als solches mit Phenol reagiert. Denn diese Art der Umsetzung ist ja auch bei höheren Temperaturen und bei Abwesenheit von Wasser als technisches Verfahren der Phenolharz-Härtung gebräuchlich.

Allerdings erschien auch diese „Hexa-Härtung“ trotz der früher schon darüber angestellten Untersuchungen³⁾ noch nicht so befriedigend aufgeklärt, wie es bei der Härtung von Phenolalkoholen bzw. „eigenhärtenden“ Resolen⁴⁾ in neuerer Zeit geschehen ist⁴⁾. Denn die allgemeine Meinung, daß durch das Hexamethylentetramin unter Am-

*) XIII. Mitteil.: K. Hultzsch, Kunststoffe 38, 65 [1948].

¹⁾ Vergl. K. Hultzsch, Angew. Chem. [A] 60, 179 [1948].

²⁾ Chem.-Ztg. 37, 733 [1913].

³⁾ L. V. Redmann, A. J. Weith u. F. P. Brock, Ind. engin. Chem. 6, 3 [1914]; L. H. Baekeland u. M. Harvey, Ind. engin. Chem. 13, 135 [1921]; G. Walter u. G. Reimer, Kolloidchem. Beih. 40, 43 [1934]; R. Barthel, Dissertat. Leipzig 1936.

⁴⁾ Vergl. die Arbeiten von A. Zinke, H. v. Euler, K. Hultzsch und deren Mitarbeitern; Literatur-Zusammenstellung s. K. Hultzsch, Kunststoffe 37, 205, Anm. 1–3 [1947].