

## Technische Bedeutung harzbildender Gruppen und harzeigener Bindungen.

## Beitrag zur Natur- und Kunstharzfrage.

Von A. EIBNER.

Mitteilung aus der Versuchsanstalt für Maltechnik an der Technischen Hochschule München.

(Eingeg. 25.11. 1922.)

In der Harzreihe ist die Gruppenteilung nach Verwendungseigenschaften zurzeit noch weniger ausgebildet, als in der Reihe der fetten trocknenden Ole. Für diese wurde in den letzten Jahren in der Münchener Versuchsanstalt die Teilung in die Gruppen der lein-, holz- und mohnölbartigen Öle durchgeführt<sup>1)</sup>. Auch die Harzchemie begann während des Krieges aus dem Stadium einseitiger Behandlung in jenes überzutreten, in welchem die Kritik des Verhaltens der Stoffe in der Anwendung an erste Stelle tritt. Die hierzu nötigen Unterlagen rein chemischer und kolloidchemischer Art waren bisher nicht zureichend, um die Anwendbarkeitsfrage für alle Fälle befriedigend zu lösen. Der Wille dazu äußert sich jetzt besonders in Deutschland darin, daß hier kaum eine größere chemische Fabrik besteht, die besonders nach Friedensschluß das Gebiet der Harzsynthese nicht betreten hat. Die Verschiedenartigkeit der hierzu dienenden Stoffe zeigt, daß die Frage, welche Ausgangsmaterialien die technisch wertvollsten Harze liefern werden, noch nicht ganz gelöst ist. Vielfach wird an der Lösung dieser für Deutschland besonders wichtigen Aufgabe wissenschaftlich gearbeitet. Auch der neuste Aufsatz von W. Herzog und J. Kreidl: Studien über den Zusammenhang zwischen Verharzungsfähigkeit und Konstitution chemischer Verbindungen II<sup>2)</sup> ist eines der Zeichen des Eifers, womit dieses Problem behandelt wird, dessen theoretische Grundlage erschöpfende Kenntnis der natürlichen Harze wäre. Durch die bahnbrechenden Arbeiten von Tschirch ist dieses Gebiet der Vernachlässigung entrissen, die im Laufe des 19. Jahrhunderts der Pionierarbeit von Berzelius und Unverdorben gefolgt war. Bis zum Weltkriege bot die Harzforschung das Bild voraussetzungloser rein wissenschaftlicher Arbeit und gelegentlicher Funde künstlicher Harze infolge Zufalles, wie man damals anzunehmen geneigt war, oder Anwendung geeigneter kondensierender Mittel. Hindernis der Entwicklung zu technisch verwertbarer Arbeit war und ist noch die Schwierigkeit des Forschungsgebietes der Naturharze, die Tschirch im Jahre 1906 mit dem für solchen Forscher viel zu bescheidenen Worte plastisch vor Augen führte, daß auf dem Felde der Naturharzerkenntnis das Gebirge des Unerforschten nach wie vor in unberührter Majestät emporrage, weil bisher nur ein Vorberg erstiegen sei<sup>3)</sup>. Kriegsnot hat in Deutschland dieses Bild in kürzester Zeit gewendet. Aus einem jener Zufallsfunde, dem der Polymerisationsfähigkeit des Cumarons und Indens der Solventnaphtha durch Krämer und Spilker<sup>4)</sup> erwuchs schlagartig die deutsche Cumaronharzindustrie, eine der damaligen Ausdrucksformen des Willens zum Durchhalten während des Krieges, der heute und künftig in noch stärkerem Grade anzuspannen ist, als damals. Diese Industrie, die im Jahre 1917 auf einer Produktionshöhe von 10000 t angelangt war, stützte sich also nicht auf die Forschungsergebnisse von Tschirch. Sie ging von der wissenschaftlich weit einfacheren Lage aus, nicht harzartige, flüssige Stoffe durch einen Vorgang in amorpher Form festwerden, das heißt verharzen zu lassen, den man mit der Sammelbezeichnung Polymerisation belegte, ohne deren Einzelfälle und Eintrittsbedingungen, sowie deren verschiedenartige technische Wirkungen schon restlos zu kennen. Hier drückt sich der bedeutende Unterschied zwischen Konstitutionserforschung natürlicher Stoffe zum Zweck der Ermöglichung ihrer Synthese und freier Darstellung technisch brauchbarer Kunststoffe aus. Die erste Synthese des Indigos hat gezeigt, welch weiter Weg von der künstlichen Herstellung von Naturprodukten bis zur Möglichkeit ihrer technischen Massendarstellung sein kann. Daher ist es verständlich, daß manchmal der leichtere, zweite Weg eingeschlagen wird. Doch besteht hier wegen Mangels des konstitutionellen und verwendungstechnischen Vorbildes die Gefahr nicht rasch erreichbarer ganz normaler Verwendungs-

fähigkeit der Kunststoffe. Einen derartigen Fall stellen die technischen Cumaronharze dar.

In der Reihe der fossilen Harze ist der Weg der Synthese des Naturproduktes sogar der technisch unrichtige, weil nicht diese selbst, sondern ihre Ausschmelzprodukte wegen ihrer Löslichkeit in fetten und ätherischen Ölen die in der Öllackindustrie verwendeten Stoffe sind. Sie sind aber Spaltprodukte der Bernstein und fossilen Kopale. Die nächste Aufgabe wäre also, die Konstitution dieser Bruchstücke festzustellen, um ihre Synthese zu ermöglichen, oder wenigstens dadurch Vorlagen für weitere rationelle Behandlung der Harzsynthese zu erhalten. Daß auch hier die wissenschaftliche Vorarbeit im Abbau des Naturproduktes oder des Ausschmelzproduktes zum Grundkohlenwasserstoff liegt, ist ohne weiteres klar. Sie nützt aber nur dann der Harzerkenntnis unmittelbar, wenn dabei nicht Umlagerungen eintreten, sowie wenn das Ausschmelzprodukt nicht einem anderen Stammtyp angehört, als das Naturprodukt. Nachdem hierüber bezüglich der Bernstein und fossilen Kopale so gut wie nichts bekannt ist, erklärt sich die rasche Einführung von Kunstharzen als Ersatzmittel der löslichen Naturharze und der Kunstprodukte Bernstein- und Kopalkolophon aus dem Prinzip der geringsten Arbeitsleistung und größten Nutzeffekte. Es bleibt zweifelhaft, ob man in Deutschland den langen Weg der Naturharzerforschung noch weitergehen kann, so ersprießlich er für die rationelle Weiterführung der Kunstharzindustrie ist. Aus diesen Gründen und unter dem Drucke der heutigen deutschen Wirtschaftslage hat der Begriff „Ersatzmittel“ an dieser Stelle viel von seinem unangenehmen Beigeschmack verloren. Man mußte auch hier umlernen, die veraltete Ansicht von der ausschließlichen Vorfähigkeit der Naturprodukte aufzugeben. Dieser Entschluß wird um so leichter, je mehr man erkennt, daß die Natur nicht selten wahllos mischt, und daß Geinische nur dann technisch wertvoll sind, wenn die Eigenschaften ungleichartiger Gemengteile sich kompensieren. Dazu kommt, daß in Deutschland jetzt „Inlandsware so weit als möglich“ die Lösung ist. Da Fichtenharze für Außenarbeit nicht normal verwendbar sind, so besteht die Aufgabe der Kunstharzindustrie im Aufbau möglichst verwendungssicherer Produkte nicht nur für Herstellung von Sprit- und Essenz-Dekorationslacken und Politurmitteln, sondern besonders für Öllackfabrikation. In Erweiterung dieses Arbeitsgebietes erkennt man neuzeitliche Aufgaben in Synthesen von Kunstfettsäuren, Kunstfetten außerhalb des Weges der Fettfärbung und von Kunstwachsen, teilweise in Bearbeitung befindliche Probleme, Entwicklungsstufen der neuesten Erkenntnis der Natur der Paraffine.

Wenn diese Entwicklung zunächst als chaotisch erscheint, so hat man baldigst von der Forschertätigkeit der Gruppenteilung Gebrauch zu machen<sup>5)</sup>. Sie kann einsetzen, sobald ihre Hilfsmittel bereitstehen, sichere Gruppenunterscheidungsmerkmale der Individuen. Für die Gruppierung der Naturharze nach chemischen Haupteigenschaften hat Tschirch grundlegende Arbeit geleistet. Jene nach Verwendungseigenschaften ist bei den Harzen noch lückenhaft, teilweise liegt hier Verschuldung durch Vernachlässigung dieses technisch wichtigen Forschungsgebietes vor, teilweise, wie bei den Ausschmelzprodukten fossiler Harze, Unmöglichkeit, von den physikalischen Eigenschaften letzterer auf jene ersterer zu schließen. Gerade bei den Kunstharzen ist diese Arbeit aber zu leisten, um ihre Verwendungsmöglichkeiten und deren Grenzen herauszuarbeiten. Weder die Konstitution der Cumaronharze, noch jene der Phenolharze steht einwandfrei fest, fehlende Grundlagen der Vorausbeurteilung ihrer Verwendungseigenschaften.

Hier haben Herzog und Kreidl mit Einführung des Begriffes resinophore Gruppen einen glücklichen Griff getan. Sie kann das Leitmotiv für Schaffung der nötigen Hypothesen und Theorien, oder der technischen Verfahren der künftigen Wissenschaft der Kunstharze werden, die ein Zweig der Kolloidlehre werden wird. Dieser Begriff führt außerdem unmittelbar zur Ausbildung einer Gruppenteilung der Harze nach Art der resinophoren Gruppen und damit zu jener nach Verwendungseigenschaften. Es handelt sich hier also um Einführung eines Ordnungsbegriffes. Vielleicht würde man richtiger unterscheiden zwischen resinogenen und resinophoren Gruppen oder Bindungen, wobei erstere jene wären, in welchen, wie in der Aldehydgruppe, Kohlenstoffdoppelbindung u. a. in den zur Harzsynthese benötigten Stoffen schon vorhanden sind; letztere dagegen jene Bin-

<sup>1)</sup> A. Eibner, Fette, Öle, Ersatzmittel und Ölfarben. München 1922. Verlag B. Heller.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 1922, 465; Ref. Chem. U. XXIX, 330. Erste Abhandlung: Österr. Chem. Ztg. 24, 76 [1921]; Revue des produits chimiques 24, 693 [1921].

<sup>3)</sup> Die Harze und Harzbehälter. Vorwort. Leipzig 1906.

<sup>4)</sup> Ber. 28, 78, 3276 [1890].

Angew. Chemie 1923. Nr. 6.

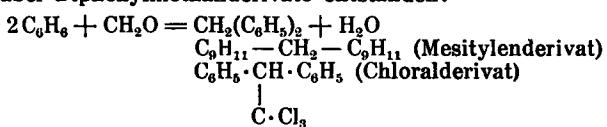
<sup>5)</sup> A. Eibner, Zur Notwendigkeit der Schaffung technischer Einheitsmethoden der Untersuchung fetter Öle neben den analytischen: Chem.-U. 29, 269 [1922].

dungen, Ringsysteme und sonstigen komplexen Moleküle, die sich bei der Kondensation ersterer ausbilden, also jene des fertigen Kunstharzes, seien Strukturelemente.

In den erwähnten Aufsätzen beginnen Herzog und Kreidl mit Aufzählung resinophorer, richtiger resinogener Gruppen, sowie mit Erörterungen über ihre konstitutionellen Wirkungen bei der Kunstharzbildung. Leider fehlen genauere Mitteilungen über die technischen Effekte, welche die einzelnen resinogenen Gruppen liefern, der springende Punkt der Kunsthärzfrage. Daher führten diese Abhandlungen nicht bis zur Gruppenteilung der heutigen Kunsthärze, nach Konstitution und Verwendungseigenschaften. Außerdem sind die historischen und genetischen Entwicklungen unvollständig.

An dieser Stelle ist es weder beabsichtigt, noch zurzeit überhaupt möglich, nach beiden Seiten erschöpfend zu berichten. Nach der genetischen Seite sind die Forschungsgrundlagen noch unsicher. Doch darf erwähnt werden, daß der Umfang der heutigen Kenntnis resinogener und resinophorer Gruppen größer ist, als die Abhandlungen von Herzog vermuten lassen. Dies ergibt sich schon aus der Arbeit von Johannes Scheiber: Harze und Harzersatz<sup>6</sup>.

Daß in erster Linie die Aldehydgruppe resinogen, d. h. harzbildend wirken kann, ist so lange bekannt, als man das sogenannte Aldehydharz kennt, ein Gemenge von Kondensationsprodukten des Acetaldehyds unter der Wirkung alkoholischer Kalilauge. Ciamician zeigte ihre physikalische Ähnlichkeit mit den Terpenharzen. Konstitutionell sind sie von diesen verschieden. Der erste Chemiker, welcher dieses Arbeitsgebiet, allerdings keineswegs in der Absicht, Harze zu gewinnen, erweiterte, aber dessen theoretische Grundlagen schuf, ist A. v. Baeyer<sup>7</sup>. Schon im Jahre 1872 untersuchte er die Einwirkung von Aldehyden auf Phenole, und zwar aromatischer, wie aliphatischer, nämlich von Form-Acetaldehyd, Chloral, Furfurol, Benzaldehyd und Salicylaldehyd auf Phenol, Salicylsäure, Gallussäure und Pyrogallussäure. Zuletzt wurden die Kondensationen mit Benzol und Mesitylen studiert und auch Brenztraubensäure verwendet. Typisch für diese Baeyerschen Kondensationen ist, daß sie mit Kondensationsmitteln, wie konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure ausgeführt wurden. Wäre damals die Darstellung von Kunsthärzen dringlich gewesen, so wären die Bakelite eine deutsche Erfindung geworden. Welchen Nutzen aber auch diese Früharbeiten Baeyers erbrachten, ergibt sich aus dem Umstande, daß die Kondensationsmittel zur Herstellung der modernen Phenolharze noch im wesentlichen dieselben sind, welche Baeyer anwandte. An den Beispielen der Produkte aus Formaldehyd, Chloral und Benzol oder Mesitylen zeigte Baeyer, daß dabei Diphenylmethanderivate entstanden:



Damit hat Baeyer Grundlagen für die Lösung der Frage der resinophoren Gruppen in den nachmaligen Phenolharzen, Formoliten und Bakeliten geliefert und den Unterschied zwischen resinogenen und resinophoren Gruppen, Bindungen und Komplexen erläutert, ehe diese Schulbegriffe entstanden waren.

Den Untersuchungen Baeyers folgten mit langem Abstand jene von L. Claisen und A. Claparède<sup>8</sup> über Kondensationen von Aceton und Acetophenon mit Benzaldehyd, dann von Aceton mit Furfurol. Als Kondensationsmittel wurden hier Salzsäure und beim Furfurol Alkalilauge<sup>9</sup> verwendet. Die Wirkung war Entstehung von Dibenzalaceton, Benzalacetophenon und Furfurolaceton, also von nicht harzartigen, sondern kristallisierten Produkten. Dagegen zeigte das Reaktionsprodukt aus Salicylaldehyd und Aceton Harzeigenschaften.

Aus diesen Beispielen war über die resinogene Natur der Aldehydgruppe bei Gegenwart von Stoffen, mit welchen sie zu reagieren vermag, kein eindeutiges Urteil zu gewinnen, teils weil aromatische und aliphatische Aldehyde verwendet wurden, teils weil Kondensationsmittel wirkten. Dagegen ergab sich der inzwischen näher bekannt gewordene Unterschied zwischen aliphatischem und aromatischem zweiten Komponenten. Diese Lücke in der Erkenntnis der Aldehydgruppe als resinogener Gruppe füllten Ciamician und Silber aus<sup>10</sup> durch den Fund, daß Benzaldehyd nicht nur in alkoholischer Lösung, sondern auch ohne Lösungsmittel im geschlossenen Rohr unter Lichtwirkung in den Sommermonaten von selbst zum größten Teile verharzte unter Bildung eines gelben spröden Kondensations-

<sup>6</sup>) Naturwissensch. Wochenschr. N. F. 18, 481 [1919].

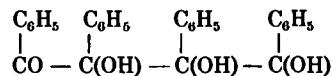
<sup>7</sup>) Ber. 5, 25, 280, 1094 [1872].

<sup>8</sup>) Ber. 14, 350, 2460 [1881].

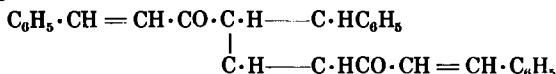
<sup>9</sup>) Ber. 14, 2468 [1881]; Claisen und Ponder, Ann. 223, 141 [1884].

<sup>10</sup>) Ber. 34, 1530 [1901]; 36, 1575 [1903] (VI. Mitt. über chem. Lichtwirkungen); 42, 1386 [1909] (XIV. Mitt. über chem. Lichtwirkungen).

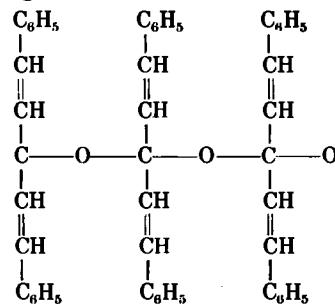
produktes ohne Wasseraustritt, das das vierfache Molekulargewicht des Benzaldehyds aufwies. Hier trat also Polymerisation unter Verwandlung der Aldehydgruppe als resinophore Reaktion ein. Dieses Beispiel bildet das Gegenstück zum alten Acetaldehydharz, wenn auch dort ein alkalisches Kondensationsmittel wirkte. Die Entdecker nahmen folgende Konstitution des Benzaldehydharzes an:



Hiernach verwandelt sich Benzaldehyd im Lichte in ein benzyl- und benzoinartiges Kondensationsprodukt. Diese Reaktion der aromatischen Aldehydgruppe kann man als einfachste resinogene bezeichnen. Ihr steht die Aldolkondensation der aliphatischen Aldehyde gegenüber, die aber weder hier, noch in ihrer Weiterbildung zum Crotonaldehyd schon resinogen wirkt, während den Vinylverbindungen diese Eigenschaft zukommt. Die aromatische und aliphatische Aldehydgruppe kann man als Harzbildungsvorstufen bezeichnen, die zu den Hauptstufen des Ausreifens der Vorprodukte zu technisch vollwertigen Kunsthärzen führen können, aber nicht in jedem Falle müssen. In der Tetramerisierung kann man die Ursache der amorphen Ausbildung dieses Benzaldehydkomplexes erblicken, des ersten physikalisch-praktischen Ausdruckes der Harznatur durch Vorhandensein einer resinophoren Bindung. Es ist zu ermitteln, ob aliphatische oder aromatische Aldehyde diese Stufe am leichtesten erreichen lassen. Beim Benzaldehyd kennzeichnet der langsame Verlauf der Reaktion am Lichte diese als katalytische, ein Analogon zur Langsamkeit der Naturharzbildung aus Terpenen. L. Prätorius und Franz Korn<sup>11</sup>) zeigten dann am Dibenzalaceton, daß ein stofflicher Katalysator (Uranyl-salz) dieses als Dimeres in kristallisierter Form liefert. Dieses Beispiel würde noch in diesen Rahmen passen, wenn es nicht Licht auf den Einfluß der Versuchsanordnung auf die Kunsthärzbildung würfe, sowie auf jenen des Polymerisationsgrades, da die Tatsache der Polymerisation allein noch nicht den Harzcharakter bedingt. Prätorius formulierte dieses Kondensationsprodukt nach Analogie der  $\alpha$ -Truxilsäure in folgender Art:



Dagegen zeigten Herzog und Kreidl, daß das Dibenzalaceton ohne Katalysator, nur durch Erhitzen in einem inerten Gas in acht Stunden ohne Wasserabspaltung vollständig verharzt. Das erhaltene Harz war leicht löslich und springhart. Herzog nimmt an, daß hier die Ketogruppe resinogen gewirkt habe, und nicht wie in der Auffassung von Prätorius die Doppelbindungen. Ihr Einfluß auf die Ketogruppe ist nach Herzog verharzungsbeschleunigend. Das Dicinnamyliden-aceton verharzte unter den gleichen Versuchsbedingungen in wenigen Sekunden. Dieser Umstand kann vielleicht ebensogut durch Polymerisation mehrerer Doppelbindungen erklärt werden. Doch Herzog stützt seine Annahme auf die Reaktion des Dibenzalacetonharzes mit Brom und nimmt folgende Kondensationsart an:



Doch würde auch ein trimeres Dibenzalaceton der Strukturformel nach Prätorius noch Brom aufnehmen. Es ist also nicht ausgeschlossen, daß auch hier Vierringbildung stattfindet. Diese Vierringe sind nicht mehr resinogene Gruppen, sondern resinophore, wie jene der eingedickten Leinöle (Standöle) oder des festen chinesischen Holzöles.

In den Arbeiten von Baeyer, Claisen, Ciamician und Prätorius kennzeichnen sich Entwicklungen der Synthese organischer Verbindungen, die es hinderten, daß die Chemie der Kunsthärze schon früher den Hochstand erreichte. Man mied damals die Untersuchung harzartiger, bei Synthesen auftretender Stoffe, weil sie, wie der Fachausdruck lautete, nicht dazu einluden. Daher trug man Sorge, sie nicht in großer Ausbeute entstehen zu lassen; man fürchtete die Harze, die Schmieren, ohne die Mittel in der Hand zu haben, sie ganz zu vermeiden, wie unter anderm die Chinolin- und Chinaldinsynthesen

<sup>11</sup>) Ber. 43, 2744 [1910].

zeigen. Heutzutage ist man bei der Kunstharszsynthese umgekehrt bemüht, zu verhüten, daß die Produkte nachträglich kristallinisch werden, d. h. den Harzdauerzustand herzustellen, weil sonst Verwendungsnachteile eintreten, wie unter anderm das spontane Kristallinischwerden der Elemiharze zeigt. Hier schließt sich logisch der Gedanke der Prüfung der Stärke der einzelnen resinogenen Gruppen an und die Frage, in welchen Fällen man etwa nur den latenten Harzzustand erreicht hat, den sogenannten überschmolzenen. An der Harzchemie hatte die organische Chemie Gelegenheit, sich zur Kolloidchemie zu entwickeln. Ohne diese ist erfolgreiche Weiterentwicklung der Kunstharszindustrie kaum denkbar.

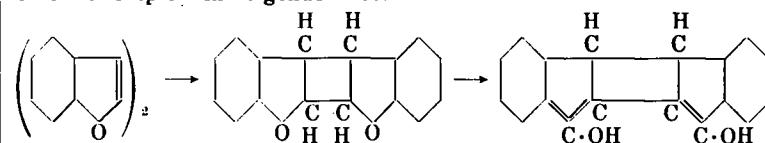
Zeitlich zwischen die Arbeiten von Claisen und Ciamician fallen jene von Krämer und Spilker über das Cumaron und Inden der Solventnaphtha. Hier hat Forscherarbeit die Zufallsentdeckung der resinogenen Eigenschaften dieser heterocyclischen Verbindungen bewirkt, die den Vorarbeiten Baeyers zu danken ist: Harzbildung unter Wirkung von Kondensationsmitteln, wie konzentrierte Schwefelsäure. Nach der Bildungsart zählt die Gruppe der Cumaronharze, soweit bis jetzt bekannt, zu den durch Polymerisation im engeren Sinne entstandenen, d. h. unter Zusammenschluß von Kohlenstoffdoppelbindungen. Im Cumaron und Inden sind also die resinogenen Gruppen in erster Linie die Methingruppen der Seitenringe. Der technische Wert dieser resinogenen Gruppen kann an der Schnelligkeit gemessen werden, mit welcher die Cumaronharze sich den Markt eroberten, um ihn allerdings später teilweise an die Phenolharze zu verlieren.

Hier und mehr noch bei den Phenolharzen ergab sich zum ersten Male Gelegenheit, den Harzbegriff besser zu umschreiben, da man ihn früher zu eng gefaßt hatte. Man hatte sich daran gewöhnt, als Harze nur jene pflanzlichen Produkte zu bezeichnen, die umgewandelte Terpene sind, wie die rezenten und fossilen Abietineenharze und solche von Laubbäumen. Diese Definition ist schon deshalb zu eng, weil es auch aliphatische Harze gibt, wie die Stocklacke oder Schellacke, und wenn man in der Dickflüssigkeit kein Hindernis der Zugehörigkeit zur Harzgruppe erblickt, nicht nur die sirupösen Cumaronharze dahin gehören, sondern auch das unerreichte Vorbild aller Harze und aus solchen herzstellender Lacke, der echte Japanlack, als aliphatisch-aromatischer Komplex. Hält man an dieser rein physikalischen Einteilung fest und vergegenwärtigt sich, daß das Ki-Uruschi, der Hauptbestandteil des Japanlackes in der Anwendung weit davon entfernt ist, nur hart und spröde zu sein; daß vielmehr seine wertvollste Eigenschaft jene ist, trotz großer Härte so elastisch zu sein, daß japanische Lackarbeiten Jahrhunderte überdauerten, ohne Risse zu erhalten, so fällt naturgemäß unter den Begriff Harzbildung auch das Festwerden der fetten trocknenden Öle im Aufstrich, ihrer Firnisse und polymerisierten Dicköle, und zwar letzteres besonders, weil hier die Harzbildung in der Solstufe durch Polymerisation nachweisbar ist. Gleichgültig, ob es richtig ist oder nicht, daß fette Öle außer durch Sauerstoffaufnahme noch infolge eintretender Polymerisation trocknen, jedenfalls bildet sich bei ihrem Trocknen ein disperses System von Solen und Gelen aus, von welchen beim Ausreifen letztere überwiegen und je nach der Ölgruppe mehr oder weniger in den eigentlichen Öl-Harzzustand übergehen. Ölfilmbildung ist also ebenfalls Harzbildung, weil Sprödigkeit nicht zu den geschätztesten Verwendungseigenschaften der Stoffe der Harzgruppe zählt. In diesem Sinne ist auch die Kautschukbildung Harzbildung. Es kann nicht genug darauf verwiesen werden, daß das technische Ziel der Kunstharszfabrication nicht die Gewinnung spröder, sogenannter springharter, sondern harter und elastischer Harze ist.

Diese Zusammenfassung des physikalischen Begriffes „Harz“ fordert auch schärfere Gliederung des chemischen. Hiernach erscheint zunächst an einem das Trocknen beginnenden fetten Öl die Peroxydgruppe als resinogene Gruppe zweiter Stufe; die Doppelbindung, welche sie verursachte, als eine solche erster Stufe und das Gemenge von Oxyglyceriden des trockenen Ölfilmes als Träger der resinophoren Gruppen und Bindungen des Gesamtkomplexes Ölfilm. Die den Terpenen und fetten Ölen gemeinsame resinogene Gruppe ist also die Kohlenstoffdoppelbindung. Ihr aliphatischer Charakter hier und der aromatische dort liefern die gewaltigen Unterschiede in der Geschwindigkeit der Harzbildung beiderseits und nicht minder in der Verwendungsfähigkeit der betreffenden Harze: Fichtenharz weichbleibend, klebend, spröde, brüchig; im Wetter den molekularen Zusammenhang rasch verlierend; Leinölharz im Film zureichend hart, nicht wieder klebend, elastisch, unschmelzbar, wie Bakelite (C); im Wetter lange standhaltend. Für Kunstharszbildung ist also Leinöl besseres Vorbild, als etwa Terpentinöl. Mit anderen Worten: die Werkstoffe für Kunstharszdarstellung brauchen nicht ausschließlich der Reihe der aromatischen Verbindungen entnommen zu werden. Das Beispiel des echten Japanlackes hat schon in den Phenolformaldehyd-

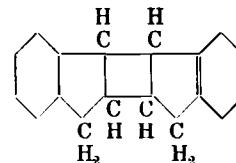
harzen vorbildlich gewirkt, ehe es bekannt war, denn die Entdeckung von Majima ist jünger als jene ersterer. Zahlreiche Versuche, harzartige Stoffe aus aliphatischen Verbindungen zu erhalten, gehören der neuesten Zeit an. Wenn auf der anderen Seite Kautschuk und Gutta-percha sehr elastische Stoffe und doch Terpenabkömmlinge sind, so darf auf die Zeiträume verwiesen werden, in welchen sie entstehen, und darauf, daß das Naturschaffen zwar in der Alizarin-Indigoreihe und anderwärts nachgeahmt werden konnte, noch nicht ganz aber in der Reihe kolloider Naturprodukte, wie jenes des Kautschuks. Die Wirkung der Zeit als resinophores Agens wird noch klarer beim Vergleich der physikalischen Eigenschaften der rezenten und fossilen Abietineenharze. Sie hat den Bernstein, die Kopale zu Halbedelsteinen gemacht. In ihrer Bildungsjugendzeit waren sie gewöhnliche spröde Harze. Auch jetzt noch aber zählen sie genetisch und sachlich zur Harzgruppe, ebenso wie das Kunstprodukt Bakelit (C), das vom vulgären Harzbegriff derart weit entfernt ist, daß es sich wie Bernstein drehen, bohren, polieren läßt, fast unzerbrechlich bein- oder hornartig und unschmelzbar ist. Es ist ein ausgereiftes Harz, aus dem man Billardkugeln verfertigt. Hier liegt ein Triumph der Synthese kolloider Stoffe. Hier ist auch die Stelle, an der gezeigt werden kann, daß die Technik imstande ist, die wissenschaftliche Konstitutionsforschung in ihrer technischen Arbeit, verwendungsnormale Werkstoffe zu schaffen weit zu überflügeln. Doch will man weiter derartige Kunstharsze herstellen, so wird man zur wissenschaftlichen Forschung zurückkehren, wenn nicht ein Zufall weitere technische Erfolge erbringt. Zur Einteilung ersterer Arbeit erscheinen die Begriffe resinogene und resinophore Gruppen und Bindungen mit ihrer Gruppenteilung in schwache und starke, aromatische, aliphatische und gemischte besonders behelflich. Man wird künftig nicht mehr nur zwischen sauren und neutralen Harzen unterscheiden und sie nicht nur in verseifbare und unverseifbare, Resine und Resene teilen, sondern auch dem physikalisch-kolloiden Begriff nach gliedern und in der Verwendung unterscheiden zwischen typischen Weich- und Sprödharzen, elastischen Hartharzen; im Wetter unbeständigen und beständigen, deren Wesen Abnahme der Sprödigkeit, Zunahme der Härte, Elastizität und Druckfestigkeit ist.

Der Vergleich der Cumaronharze mit den Phenolharzen zeigt eine Steigerung der resinophoren Eigenschaften vom ersteren zur letzteren. Wahrscheinlich liegt die Ursache darin, daß die Phenolharze gemischt aliphatisch-aromatische Komplexe sind. Von den Cumaronharzen ist noch unbekannt, ob nur die Kohlenstoffdoppelbindungen der Fünfringe resinogen wirken oder auch das Sauerstoffatom; ob hier Tautomerie eine Rolle spielt in folgender Art:



und ob Kernkondensationen eintreten, wie bei der Baeyerschen Versuchsanordnung, die das Vorbild Krämers und Spilkers war.

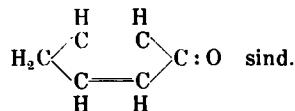
Beim Inden erscheint nur eine Kondensationsart möglich:



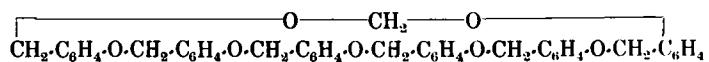
Da Cumaron und Inden in der Solventnaphtha zusammen vorkommen, wenn auch letzteres in geringer Menge, so können die technischen Cumaronharze auch Kondensationsprodukte von Cumaron mit Inden oder ihrer Polymerisationsprodukte enthalten. Es sind also in diesen Harzen mehrere resinophore Gruppen oder Komplexe denkbar. Orientierend für deren Festigkeit kann die Ermittlung von E. Stern wirken, daß Cumaronharze beim Destillieren depolymerisiert werden und Öle liefern. Die Firma Fr. Bayer erhielt D.R.P. 305542 auf ein Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten des Indens, die noch aktive Doppelbindungen aufweisen. Hier kann also die Polymerisation nicht eingetreten sein. Nach E. Stern kommt auch bei Cumaronharzen und besonders bei den erwähnten Destillationsprodukten als resinogene Gruppe noch eine katalytisch erregbare Kohlenstoffdoppelbindung vor. Also sind bei Cumaron- und Indenharzen noch weitere Verharzungsvorgänge vorauszusetzen, welche jenen der Sauerstoffaufnahme durch fette Öle gleichen. Dies ist in der Tat der Fall. In der Versuchsanstalt in München wurde gefunden, daß nicht nur die Solventnaphtha beim Stehen an der Luft die Peroxydreaktion liefert, wobei sie verbräunt, sondern auch springharte Handelscumaronarze; sowie daß letztere Sauerstoffaufnahmekurven liefern, wie die fetten Öle, Abietineenharze, Bernstein- und Kopalkolophon. Diese Harze besitzen also noch offene, anlagerungsfähige resinogene

Gruppen; sie sind daher keine Dauerstufen der Harzausbildung, sondern Entwicklungsstufen. Daher besteht Aussicht, sie bezüglich Schmelzpunkt, Härte, Elastizität zu verbessern, etwa in ähnlicher Weise, wie dies Dr. E. Schaal beim Fichtenkolophen unternahm. Die Ambrole sind solche mit Sauerstoff beladene Harze. Die Fähigkeit fetter Öle, den Peroxydsauerstoff in Oxyverbindungen umzulagern, wird man auch bei den Cumaronharzperoxyden kaum voraussetzen dürfen. Immerhin kann man sich in der Tat ein Ausreifen dieser Kunsthärze unter Verbesserung ihrer Verwendungseigenschaften denken.

Wissenschaftlich am interessantesten erscheinen die Phenolharze deshalb, weil hier alle aus den Reihen der fetten Öle und Fichtenharze herübergenommenen Vorstellungen versagen, denn die Komponenten dieser Harze besitzen keine aktiven Kohlenstoffdoppelbindungen. Die Kondensation ist nur mittels der Aldehydgruppe möglich, wenn nicht mit Wohl angenommen wird, daß sie Abkömlinge eines tautomeren Phenoles von der Formel



In der Konstitutionsfrage haben naturgemäß die Arbeiten von Baeyer die Grundlage geliefert; doch besteht noch keine Übereinstimmung der Auffassungen. Nach Raschig sind die Phenolharze Dioxydiphenylmethanalkohole. Backeland und Lebach nehmen das Vorhandensein eines Oxybenzylmethylenglycolanhydrides an und folgende Form:



Was diese Formel besonders anschaulich macht, ist, daß hier nach die Phenolharze als sehr enge Verkettungen fast gleicher Mengen von aliphatischen und aromatischen Resten erscheinen, d. h. als gemischte Systeme, von welchen angenommen wurde, daß sie die Eigenschaften der Ölharze mit jenen der Terpenharze verbinden. Doch es gibt eine größere Reihe von Phenolharzen, lösliche und unlösliche, schmelzbare und unschmelzbare; nicht alle werden dieselbe Konstitution besitzen. Jedenfalls aber wird dieser gemischte Charakter immer mehr oder weniger wiederkehren. Ihre Zusammensetzung macht es erklärlich, daß man den Versuch mache, einige derselben als Schellackersatze anzubieten, als welche sie weder erweichend, noch spröde und zerreiblich sein dürfen, sondern hart genug, um polierbar zu sein und gleichzeitig hinreichend elastisch. Die Polymerisation im Sinne der Abietineen- und Cumaronharze kann hier kein resinogener Effekt sein. Er liegt wahrscheinlich in der Kernkondensation. Wie die resinophore Bindung oder der resinophore Komplex bei der Bildung der unlöslichen Bakelite (C) sich gestaltet, scheint noch unbekannt zu sein. Daß die löslichen Phenolharze ebenfalls noch keine Fertigprodukte sind, d. h., daß hier auch wie bei den Cumaronharzen noch innere Kondensationen möglich sind, die imstande sind, den Harzcharakter nicht nur zur Ausreife zu bringen, sondern, wie bei den fossilen Harzen, diesen geradezu zu verwandeln, zeigt der Bakelisierungsvorgang, der es erlaubt, lösliche, relativ weiche und nicht sehr elastische Harze dieser Klasse, die Bakelite A, durch Erhitzen unter Druck in die unlöslichen, unschmelzbaren, horn- und beinartigen Bakelite (C) zu verwandeln, die es also, wie schon angedeutet, möglich macht, die Natur in einem Vorgange in wenigen Stunden nachzuahmen, wozu sie Jahrmillionen brauchte, der Umwandlung der unausgereiften Fichtenharze in die ausgereiften Bernsteine oder der rezenten Kopale in fossile.

So bewundernswert dieser Fund durch Backeland ist, und so bedeutende technische Erfolge damit erzielt sind, er besitzt zwei Nachteile. Die hier wirksame resinophore Gruppe oder Bindung ist noch nicht aufgefunden und wird auf dem bisher üblichen pyrogenen Wege schwer auffindbar sein; denn dieses Harz ist unschmelzbar und verkohlt über 300°. Dies ist der zweite und technische Nachteil, weil dadurch die Bakelite nicht in der Öllackfabrikation verwendbar sind, da sie das Ausschmelzen zur Herstellung löslicher Harze nicht zulassen, wie die fossilen Harze. So hat denn auch die Phenolharzindustrie hier wenigstens nicht die Hoffnung erfüllt, die auf sie gesetzt war, Ersatzharze für Öllackfabrikation zu liefern, nachdem auch die Cumaronharze nach dieser Richtung versagt hatten. Doch ist es dieser aliphatisch-aromatischen Kunsthärze sozusagen anzusehen, daß sie auch diese Lücke noch ausfüllen wird. Man braucht für Herstellung von Außenlacken, besonders von Tisch-, Bank-, Lokomotiv- und Heizkörperlacken Harze von beträchtlicher Härte und Elastizität. Je unerschwinglicher die Preise der Kopale in Deutschland werden, desto rascher tritt die Notwendigkeit auf, diese Harze durch Kunsthärze zu ersetzen. Bei dem jetzigen Stande der deutschen Kunsthärzdarstellung ist von keiner anderen Klasse die Erfüllung dieser Hoffnung

ehler zu erwarten, als von jener der Phenolharze. Es scheint, daß durch solche die erwähnte Lücke sich zu schließen beginnt. Soweit die bisher unvollständigen Untersuchungen der Versuchsanstalt ein Urteil zulassen, darf man einige der mit dem Namen Albertole bezeichneten Phenolharze als Bernstein- und Kopalsatze in dem Sinne bezeichnen, daß diese des Umschmelzens nicht bedürfen, weil sie bei entsprechender Härte, hohen Schmelzpunkten und zureichender Löslichkeit in fetten und ätherischen Ölen direkt zur Öllackfabrikation geeignet erscheinen<sup>12)</sup>.

Hier endet einstweilen die Reichweite des von Herzog eingeführten Begriffes „resinophore Gruppen“. Angesichts jener der Phenolharze, hat es, obzw. man sie noch nicht genau kennt, wohl keinen Zweck, weiter nach resinogenen Stickstoff-Kohlenstoffdoppelbindungen zu suchen. Hier mag nur daran erinnert werden, daß unter diesen Gruppen pseudoresinogene vorkommen. Bekanntlich erhielt H. Schiff<sup>13)</sup> die nach ihm benannten Anhydroverbindungen aus primären aromatischen Aminen und Aldehyden der Fettreihe fast sämtlich in amorpher, harzartiger Form und beschrieb sie auch als Harze. Wie später W. v. Miller und J. Pöschl<sup>14)</sup> zeigten, war dies in ähnlicher aber stärkerer Weise Folge ungeeigneter Versuchsanordnung, wie bei der Phenolaldehydkondensation.

Durch einen einfachen Kunstgriff wurden im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München sämtliche Schiffschen Basen in kristallisiertem Zustand erhalten, also auch jene aliphatischen Aldehyde, und zwar so vollständig, daß am Acetaldehydderivate zum ersten Male die Stereoisomerie der Azomethinbindung<sup>15)</sup> nachgewiesen werden konnte. Daß derartige resinogene Gruppen keiner Ausbildung zu stark resinophoren Komplexen fähig sind, darf angenommen werden. Darauf kommt es aber heute an. An die Harzrückstände der Chinolin- und Chinaldinsynthese darf hier ebenfalls erinnert werden. Sie laden tatsächlich nicht dazu ein, zu glauben, daß sie wesentlich verbesserbar wären.

Wenn sich hier ein technisches Gebiet eröffnen soll, so müßte die betreffende Stickstoff-Kohlenstoffbindung die Fähigkeit der Polymerisierbarkeit besitzen, die in der Harzreihe an jenen Stellen vorhanden sein muß, wo nicht die Kernkondensation nach Art der Phenolharze wirksam wird.

Es wurde erwähnt, daß das Elemiharz leicht aus dem amorphen Zustand in den kristallinischen zurücktritt. Ob es einen solchen Bestandteil im überschmolzenen Zustand enthält, oder ob die resinogene Gruppe hier sehr schwach ist (pseudoresinogen), bleibt im praktischen Effekt gleich.

Ein großer Teil der von Baeyer erhaltenen Phenolharze gehörte noch dieser oder jener Art an. Auf der Suche nach weiteren resinogenen und resinophoren Gruppen und Komplexen wird man also der Beständigkeit letzterer besondere Aufmerksamkeit widmen. Vielleicht kann hier die Entdeckung von M. v. Laue behelflich sein und die Untersuchung zweifelhafter Kunsthärze mit Röntgenstrahlen veranlassen.

In Zusammenfassung des hier erwähnten kann geäußert werden, daß das durch Herzog und Kreidl in die Harzreihe eingeführte Ordnungsprinzip den Unterschied zwischen resinogenen und resinophoren Gruppen oder Reaktionen gezeigt hat; daß man zwischen pseudoresinogenen Vorgängen und wahren zu unterscheiden, daß Zustandekommen ersterer zu vermeiden und die harzeigene (resinophore) Bindungen näher kennenzulernen hat, um Kunsthärze herstellen zu können, in welchen diese derart beschaffen sind, daß der Verwendungswert der Produkte ein möglichst hoher wird, um Deutschland vom Bezug der ausländischen Harze so unabhängig als möglich zu machen. Die Frage des Zusammenhangs zwischen Verharzungsfähigkeit und Konstitution chemischer Verbindungen erscheint dahin erweitert, daß aliphatisch-aromatische Komplexe die besten technischen Effekte liefern; heterocyclische weniger gute, so weit es sich um Verwendung bei Außenarbeiten und um Hitzebeständigkeit handelt. Polymerisation im Sinne der Vorgänge in der Terpenreihe und jener der fetten Öle an Kohlenstoffdoppelbindungen erscheint nicht mehr als das einzige resinophore Prinzip. Endlich ergab sich, daß Kunsthärze durch geeignete Ausreifemaßnahmen verbessert werden können.

[A. 274.]

<sup>12)</sup> Vgl. A. Eibner, Fette Öle, Ersatzmittel und Ölfarben, S. 209 ff.

<sup>13)</sup> Ann. 131, 118, Suppl. III, 343.

<sup>14)</sup> Ber. 25, 2020 [1892].

<sup>15)</sup> A. Eibner, Über stereoisomere Anililverbindungen. Habil. Schrift. Ber. 27, 1296 [1894].