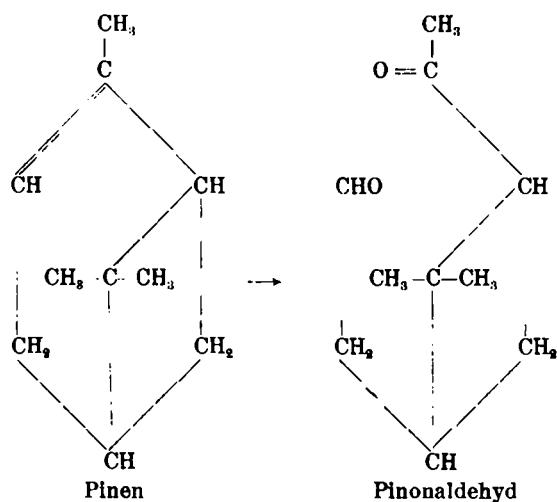
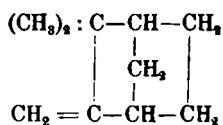


- $(CH_3)_2 : C - CH - CH_2 - CH_2 - C(OH)(CH_3) - CH = CH_2$
 - CH_3
 $CH_2 \swarrow \quad \searrow$
 $C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - C(OH)(CH_3) - CH - CH_2$

Ein Diozonid des d-Limonens wurde von Harries und H. Neresheimer gewonnen, dessen Spaltungsreaktion durch diese Arbeit sowie durch eine spätere Untersuchung von Harries und Adam aufgeklärt wurde. Von Harries und H. Neresheimer wurde auch zuerst das Ozonid des Pinens gewonnen. Die Spaltung mit Wasser ergab Pinonsäure. Erst die von Harries und v. Siplawa-Neyman später vorgenommene vorteilhafte Eisessigspaltung brachte den erwarteten Pinonaldehyd. Hierbei blieb also das Skelett des Pinens erhalten, und die Ozonmethode erwies sich so wiederum brauchbar für die Konstitutionsaufklärung:



Aus Camphenozonid erhielten Harries und Palmén 50 % des Laktons Dimethylnócampholid und nur 30 % Camphenilon. Aus dieser Ozonidspaltung, bei welcher ein Peroxyd als Zwischenglied (Formeln siehe oben) auftritt, folgt die Bestätigung der Camphen-formel:



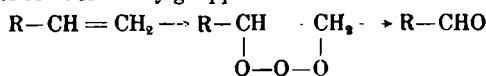
Wichtige Untersuchungen in der Campherreihe sind neuerdings von Rupe und Iselin — Ozonidspaltung von Methylencampher-derivaten — ausgeführt worden. Häufig wurde die Harriesche Reaktion in der Terpenreihe von Semmler und seinen Mitarbeitern angewandt, denn wie Harries oft betont hat, ist gerade für die Terpenchemie das Ozon ein unschätzbares Reagens.

Natürlich dürfen die von **Harries** in jahrelangen Arbeiten gefundenen methodischen Einzelheiten nicht vernachlässigt werden. Die Wahl der Temperatur, der Art des Lösungsmittels, die Konzentration des Ozons, die Entscheidung der Frage, ob die Ozonide zweckmäßig isoliert werden oder nicht u. a. m., ist stets von Wichtigkeit und kann an den zahlreichen vorliegenden Erfahrungen nachgeprüft werden.

Beispiele für fast alle Kapitel der organischen Chemie liegen in Harries' Werk vor. Die Einwirkung des Ozons auf aromatische Doppelbindungen, auf gesättigte und ungesättigte Alkohole und ungesättigte Amine, auf heterocyclische Verbindungen oder ganz komplizierte Stoffe, wie es die Harze und Teeröle sind, kann hier nur flüchtig berührt werden. In fast allen Fällen wurden prinzipiell neue Erkenntnisse gewonnen. Es ist daher anzunehmen, daß sich die Ozonmethode in der organischen Chemie immer mehr einbürgern wird, zumal auch die Beschaffung einer Ozonanlage nicht allzu kostspielig geworden ist. Die Firma Siemens & Halske, mit welcher Harries bekanntlich in engster Beziehung gestanden hat, hat entsprechend den Bedürfnissen der modernen Laboratorien praktische Ozonanlagen in den Handel gebracht. Eine solche Anlage habe ich kürzlich beschrieben und möchte daher auf die betreffenden Abbildungen verweisen.

Vor allem wird die Herstellung schwer zugänglicher Präparate gefördert werden. Von neuen synthetischen Produkten wird man vorzüglich Aldehyde synthetisch gewinnen können, und zwar auch von komplizierten Verbindungen. Ähnlich wie es bei der Ozonisation von heterocyclischen Verbindungen Harries und Lénárt gelungen war, vom α -Stilbazol zu dem bisher nicht zugänglich ge-

wesenen α -Pyridinaldehyd zu gelangen, glückte es in neuester Zeit Seekles, aus Chinaalkaloiden mittels Ozon sehr interessante, bisher unbekannte Aldehyde, Cinchoninal und Chininal zu entdecken. Diese entstanden durch einfache Wasserbehandlung der Ozonide; an Stelle der Vinylgruppe bildete sich die Aldehydgruppe:



C. Harries hat in der Einleitung seiner letzten großen Annalenarbeit, mit der ihm eigenen Klarheit dargelegt, daß die Ozonreaktion sich mit anderen Methoden, vor allem den modernen katalytischen Ilydrierungsverfahren, durchaus vergleichen läßt, ja daß sie in mancher Hinsicht noch mehr grundsätzliche Vorteile bietet.

An dieser Stelle können nicht alle Anregungen verzeichnet werden, die die Ozonmethode bereits der synthetisch-organischen Chemie gegeben hat. Das Vorstehende mag genügen, um die Bedeutung von Harries umfassender Leistung auf chemischem Gebiet klar erkennen zu lassen. Eine bestimmte Erwartung soll schließlich hier nicht unausgesprochen bleiben: Den Dank, den die organische Chemie dem Schöpfer der Ozonmethode schuldet, mögen die Forscher stets durch genaue Quellenangaben und Bezeichnung der Ozonisierung mit dem ihr zukommenden Namen ausdrücken: Der Harrieschen Reaktion. In diesem Sinne glaube ich im Namen aller Schüler von Carl Dietrich Harries sprechen zu dürfen.

C. D. Harries und das Problem „Kautschuk“

Von Dr. EWALD FONROBERT, Wiesbaden.

Es ist im allgemeinen eine undankbare und unbefriedigende Arbeit, mit wenig Worten die Lebensarbeit eines bedeutenden Forschers wiederzugeben. Auf der einen Seite zwingt die räumliche Beschränkung dazu, nur die Hauptpunkte der Arbeit, die meistens schon weitgehend bekannt sind, noch einmal in lediglich neuer Form vor unseren Augen vorüberziehen zu lassen, auf der anderen Seite möchte man gerade bei einer solchen Gelegenheit nur zu gern die vielen Betrachtungen, Rückblicke und Ausblicke, wie sie der Forscher bei der Bearbeitung seines Problems meistens nur seinen Mitarbeitern gegenüber zu äußern pflegt, und die infolgedessen der Nachwelt nicht in greifbarer Form erhalten bleiben, dieser zugänglich machen. Erst wenn die Gedanken sich in dieser Richtung hin immer weiter in die Vergangenheit verstricken, so daß der dahingegangene Forscher vor dem geistigen Auge des Referenten seiner Arbeiten wiederersteht und ihm das, was er schreiben soll, zu diktieren scheint, kann ein solcher Rückblick auf die Lebensarbeit eines Forschers vollen Wert erhalten und zugleich der Mitwelt den wahren und großen Verlust, den die Wissenschaft durch seinen Tod erlitten hat, deutlich vor Augen führen. Es ist bedauerlich, daß nur wenigen Großen ein solcher umfassender Nachruf zuteil werden kann.

Harries war mit dem Kautschukproblem fast während seiner ganzen Forschertätigkeit beschäftigt. Seine ersten Beobachtungen am Kautschuk über die Unbeständigkeit desselben gegen salpetrige Säure und gegen Ozon fallen in die Zeit, als er noch Vorlesungsassistent von A. W. v. Hofmann war. Wenn wir bedenken, wie ungern zu jenen Zeiten ein Chemiker mit nichtkristallinischen Körpern zu tun hatte, wie wenig auf dem Gebiete der Kolloide vorgearbeitet war, und wie sehr gerade das Problem „Kautschuk“ als unnahbar und unantastbar galt, so müssen wir den Mut bewundern, mit dem Harries trotz dieser offensichtlichen Schwierigkeiten — vielleicht aber auch gerade deshalb — das Kautschukproblem zu ergründen suchte, und wir müssen ohne Einschränkung und bewundernd anerkennen, in welcher Weise Harries sein Ziel verfolgte und weitgehend erreichte.

Ist es in den meisten Fällen mit viel Mühe verbunden, die Gedankgänge eines bedeutenden Forschers bei seinen Arbeiten zu verfolgen und zufällig beschrittene Nebenwege von dem geraden, zum gesteckten Ziel führenden Wege zu scheiden, so liegen im Gegensatz dazu die Gedankengänge, die *Harries* bei seinem Kampf um das Problem „Kautschuk“ leiteten, ziemlich übersichtlich vor uns. In selten vorkommender Weise und dadurch doppelt genial wirkend decken sich gerade bei *Harries* trotz der Schwierigkeit der Materie wiederholt gestecktes und tatsächlich erreichtes Ziel. Wenn wir uns klarmachen, daß zu der Zeit, als *Harries* seine Kautschukuntersuchungen begann, über die Konstitution, den Abbau und Aufbau der Kautschukkörper fast nichts Positives bekannt war, so scheint es uns ganz folgerichtig, wenn *Harries* zunächst versuchte, im Abbau des Kautschuks die Bausteine seines Moleküls festzustellen, um diese dann rückläufig zum synthetischen Aufbau des Kautschuks zu verwenden. Außerdem aber auch zur Bestimmung und Festlegung der Konstitution

auszubeuten. So ergeben sich zwanglos drei Hauptziele der Harrieschen Arbeiten. Außer den vielen Nebenzielen, die an dieser Stelle nicht alle angeführt werden können, beschäftigten Harries ferner noch im besonderen die Entstehung des Kautschuks im Organismus der Pflanze und die Verarbeitung des Kautschuks, seine Vulkanisation und Devulkanisation. Wer überhaupt in der Lage ist, sich von dem Kautschukgebiet auch nur ein einigermaßen wahrheitsgetreues Bild zu machen, wird ohne weiteres einsehen, daß der Inhalt und die Gedankengänge einer Reihe komplizierter und vielfach ineinander greifender Arbeiten, die Harries selbst in einem Buch von über 250 Seiten vereinigte, in einer nur wenige Spalten dieser Zeitschrift umfassenden Übersicht nur in groben Zügen wiedergegeben werden können.

Es war eine besondere Eigenart von Harries, die er auch seinen Schülern mitzuteilen versuchte, möglichst unbefangen an ein Problem heranzutreten. Hatte er einen Gedanken, so setzte er ihn meistens sofort in die Tat um, unbekümmert darum, ob vor ihm der Gedanke bereits gedacht und durch entsprechende Versuche zur Ausführung gekommen war oder nicht. Er war sogar häufig ärgerlich, wenn man ihn an vorliegende Arbeiten erinnerte, und wollte nichts davon wissen, obwohl er sie bei seinem bewundernswert guten Gedächtnis sicherlich genau kannte. War auf diese Weise eine Reihe von Versuchen gemacht, so wurden ihre Resultate mit den bekannten verglichen. Ergaben sich Unterschiede, und das war beim Kautschuk meistens der Fall, so ging Harries an die Deutung dieser Differenzen. Was dabei Positives herauskam, wieviel neue brauchbare Arbeitshypothesen sich darauf gründeten, und wieviel neue, später erfolgreiche Wege von solchen Punkten abgeleitet wurden, kann nur der beurteilen, der das Glück hatte, jahrelang in engster Fühlung mit Harries arbeiten zu dürfen. Bewundernd und zugleich dankbar gedenke ich stets der Schulung, die ich in dieser Art fast vier Jahre genoß.

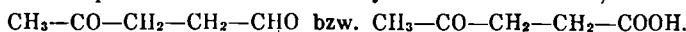
Der erste Versuch, dem Problem Kautschuk durch Oxydation mit Stickoxyden nahe zu kommen, schlug fehl. Es gelang Harries zwar, interessante Körper, sogenannte Nitrosite, herzustellen und Vergleiche mit ähnlichen Verbindungen der Terpene zu ziehen, aber ein Abbau bis zu einem wohldefinierten kristallinischen primären Zwischenprodukt konnte nicht durchgeführt werden. So wurde auch die Frage der Konstitution des Kautschuks durch diese Arbeiten nicht gefördert. Eine etwas größere Bedeutung erlangte nur das Nitrosit „c“ des Kautschuks von der Formel $(C_{10}H_{12}N_3O)_2$, da es von Harries zur quantitativen Bestimmung der Kautschuksubstanz empfohlen wurde. Es bildet sich bei der Behandlung von Kautschuk mit salpetrigsaurem Gas unter Einhaltung ganz bestimmter, von Harries und seinen Mitarbeitern genau festgelegter Bedingungen. Die Methode versprach zunächst mehr, als sie später gehalten hat; Harries selbst achtete sie später nicht, besonders und war auch überzeugt davon, daß sie wenig praktische Verwendung finden würde.

Als Ersatz für nitrose Gase fand Harries im Ozon das für den gegebenen Fall geeignete Oxydationsmittel. Aber zu dem Problem „Kautschuk“ trat zunächst das neue Problem „Ozon“, nicht minder schwierig und vielseitig. Es ist von anderer Seite geschildert worden, wie Harries auch dieses Problem meisterte und erreichte, daß die Erfolge auf dem einen Gebiete dem anderen zugute kamen. Ohne den Kautschuk als Ausgangspunkt seiner Forschungen hätte Harries das Problem Ozon vielleicht nie aufgegriffen; ohne die Ausarbeitung der Ozonmethode wäre das Problem Kautschuk von Harries nie so weit gelöst worden.

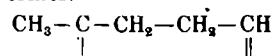
Sättigt man eine Lösung von Kautschuk in Chloroform unter geeigneten Bedingungen mit gewaschenem Ozon, so bildet sich — abgesehen von weniger bedeutenden Nebenreaktionen, die zu dimeren Ozoniden oder monomeren und dimeren Oxozoniden führen — in der Hauptsache das normale Diozonid des Kautschuks von der Formel $(C_{10}H_{16}O_2)_2$. Es ist aus gereinigtem Kautschuk leicht zu erhalten und bildet nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein dickes, hellgelbes, zähes, explosives Öl, das manchmal glasig erstarrt. Die Reinigung des Kautschuks führte Harries durch wiederholtes Umfällen einer klar abgegossenen oder filtrierten 1%igen benzolischen Rohkautschuklösung mit einer gleichen Volumenmenge reinem 96 %igem Spiritus aus. Wenn man sich vorstellt, daß Harries oft bis zu mehreren Kilo Kautschuk auf einmal reinigen ließ, so kann man sich einen Begriff davon machen, welche bedeutenden Mengen Benzol und Spiritus hierfür benötigt wurden. Harries ließ gelegentlich einmal versuchen, die Lösungsmittel wiederzugewinnen. Mit dem Benzol war das nicht so schwierig, da es durch Zusatz von Wasser abgeschieden und dann durch Destillation gereinigt werden konnte, aber der Spiritus war hierdurch zu stark verdünnt, um mit Erfolg aufgearbeitet zu werden. Er ging daher stets restlos verloren. Meistens wurde jedoch auch das Benzol weggegossen, weil die Arbeitszeit mit wichtigeren

Versuchen verbracht werden mußte, und ich entsinne mich noch, daß trotz unserer ständigen Vorsicht, das Benzol mit sehr viel Wasser in den Kanal zu spülen, einstmal eine kleine Explosion mehrere hundert Meter vom Institut entfernt bei Arbeiten im Kanal erfolgte.

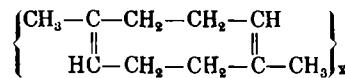
Wird normales Kautschukozonid künstlich mit Wasser gespalten, so erhält man neben wenigen sekundären Spaltungsprodukten in der Hauptsache nur Lävulinaldehyd und Lävulinsäure,



Aus diesem erfolgreichen Abbau ergibt sich, daß sich der Kautschuk aus Bausteinen der Formel:



aufbauen muß, und Harries kam auf Grund dieser von ihm durchgeführten Spaltung des Kautschukozonids zu seiner ersten Kautschukformel:



nach welcher der Kautschuk ein polymeres 1,5-Dimethylcyclooctadien (1,5) darstellt (1905). Die Bildung der polymeren Form versuchte Harries durch gegenseitige Absättigung der Partialvalenzen nach R. Thiele zu erklären.

Diese Achtringformel des Kautschuks blieb fast zehn Jahre lang unangegriffen und galt immer mehr als wahrscheinlich. Sie entsprach weitgehend allen sonstigen Beobachtungen am Kautschuk und führte in ihrer Ausbeutung zu wertvollen und interessanten Versuchen, vor allen Dingen zu der Darstellung künstlichen Kautschuks. Es ist selbstverständlich, daß bei den ersten Versuchen zur Darstellung künstlichen Kautschuks auch die Resultate anderer Arbeiten eine Rolle spielten, wie z. B. die schon lange bekannte Tatsache, daß bei der destruktiven Destillation von Kautschuk Isopren gebildet wird. Es war auch 1905 nicht mehr ganz unbekannt, daß sich aus Isopren und ähnlichen Stoffen unter gewissen Bedingungen Substanzen bilden, die weitgehend kautschukartige Eigenschaften besitzen. Trotzdem ist es das allerseits anerkannte Verdienst von Harries, in konsequenter Ausbeutung der Resultate seiner Abbaumethode des Kautschuks mit Ozon zu einer wissenschaftlich wohlgegründeten und praktisch brauchbaren Kautschukdarstellung gelangt zu sein. Harries legt in seinem Buch über die Kautschukuntersuchungen unter Heranziehung einer Reihe beweiskräftiger Literaturstellen und anderer Unterlagen besonderen Wert auf die Feststellung, daß seine Untersuchungen die Grundlage für alle späteren Verfahren zur Gewinnung „künstlichen Kautschuks“ gebildet haben. Harries vermeidet mit Recht die Bezeichnung „synthetischer“ Kautschuk. Es ist zwar bereits gelungen, einen dem Naturkautschuk chemisch gleich zusammengesetzten und physikalisch ähnlichen Körper zu gewinnen; wenn man aber berücksichtigt, daß man auch heute die wahre Molekulargröße und die tatsächliche Konstitution des Kautschuks überhaupt noch nicht einwandfrei kennt, so ergibt es sich von selbst, daß der künstliche Kautschuk noch nicht als synthetischer Kautschuk bezeichnet werden kann.

Es würde zu weit führen, an dieser Stelle auf die Arbeiten von Harries einzugehen, die sich mit der Synthese oder billigen Herstellung der Rohstoffe für die Gewinnung künstlicher Kautschukarten beschäftigen, so wichtig sie auch an und für sich sind. Es ergab sich ganz allgemein, daß alle Verbindungen von einer dem Isopren analogen Konstitution, wie z. B. Erythren, Butadien, Piperylen, Dimethylbutadien usw., fähig sind, in kautschukartige Körper überzugehen. Bei der Polymerisation kommt es wesentlich auf die Bedingungen an, unter denen sie durchgeführt wird. Ein durch langes Erhitzen im Autoklaven ohne jeden katalytischen Zusatz aus den genannten Stoffen erhaltenen künstlichen Kautschuk verhält sich in mancher Richtung ganz anders als ein in Gegenwart von Natrium und Kohlensäure hergestelltes Kautschukprodukt. Neben rein physikalischen Unterschieden ergaben sich ganz wesentliche Differenzen bei der Spaltung der aus den verschiedenen Polymerisationsprodukten hergestellten Ozonide. Harries unterscheidet danach direkt normale künstliche Kautschukarten, die bei der Ozonidspaltung qualitativ und quantitativ die gleichen Spaltprodukte wie ein Naturkautschuk liefern, und anormale künstliche Kautschukarten, deren Ozonidspaltprodukte wesentlich anders als beim Naturkautschuk sind.

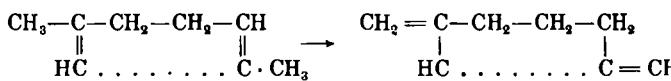
So aufsehenerregend seinerzeit die Herstellung des ersten künstlichen Kautschuks wirkte, so wenig haben sich die daran geknüpften Hoffnungen verwirklichen lassen. Allerdings sind während des Krieges bedeutende Mengen künstlichen Kautschuks in einer eigens zu diesem Zweck errichteten Fabrik hergestellt worden, und es wurden sogar aus Liebhäberei einige Automobile mit nur aus künstlichem Kautschuk hergestellten Schläuchen und Decken bereit, die Fabrikation hat aber nicht rentabel gestaltet werden können und mußte

nach Kriegsende bald wieder aufgegeben werden, als der bedeutend billigere Naturkautschuk wieder eingeführt werden konnte. Es ist bisher nicht gelungen, einen genügend billigen Ausgangsstoff für die Herstellung künstlichen Kautschuks zu finden. Alle isoprenartigen Körper sind nur relativ schwierig und mit verhältnismäßig großen Kosten darzustellen. So kommt es, daß der Preis des importierten Naturproduktes bereits unter den Kosten der Rohstoffe für die Bereitung der künstlichen Kautschukarten liegt. Ist man in dieser Hinsicht stark enttäuscht worden, so ist man es nicht minder in der Hoffnung, durch die Synthese kautschukartiger Stoffe — ähnlich wie bei den Anilinfarben — zu Verbindungen zu gelangen, die den Naturkautschuk in bestimmten Eigenschaften übertreffen würden. Trotz der offensichtlichen Verschiedenheiten zeigt bisher kein künstlicher Kautschuk eine besonders hervortretende wertvolle Eigenschaft, die seine Herstellungskosten rechtfertigen und bezahlt machen würde. *Harries* stand allerdings immer wieder auf dem Standpunkte, daß eine systematische Untersuchung aller isomeren künstlichen Kautschukarten doch noch manche Überraschungen, und darunter sicher nicht nur wissenschaftlich, sondern auch technisch erfreuliche bringen würde, er gab aber auch stets zu, daß ein großer Erfolg wohl erst dann zu erzielen sein würde, wenn es gelänge, auch den Dispersionsgrad des künstlich hergestellten Kautschuks nach Belieben zu variieren. Das Problem Kautschuk darf eben nicht nur vom Standpunkt des reinen Chemikers betrachtet werden, sondern es erfordert auch eine Bearbeitung in kolloidchemischer Richtung. *Harries* hat immer wieder über die fehlenden und doch so notwendigen Methoden auf kolloidchemischem Gebiete geklagt, die ihm bei seinen Kautschukarbeiten zu Hilfe kommen oder wenigstens neue Wege weisen sollten. Er war sich — wenn er es auch nicht immer öffentlich bekanntete — durchaus bewußt, daß er als reiner Chemiker die kolloidalen Eigenschaften des Kautschuks mehr als einmal außer acht gelassen hat.

Wenn so auch die Darstellung der künstlichen Kautschukarten trotz des schönen wissenschaftlichen Erfolges Harries den praktischen Erfolg versagte, so entschädigten ihn die Resultate weiterer Untersuchungen am Kautschuk in vollem Maße. Unter den vielen Derivaten des Kautschuks, die Harries selbstverständlich eines nach dem anderen nach allen Richtungen hin untersuchte, ob sie nicht einen weiteren Einblick in die Konstitution zu geben vermöchten, erwiesen sich schließlich die verschiedenen Hydrohalogenide als geeignet. Kautschuk gibt, in Benzol oder Chloroform gelöst, mit Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff gesättigt, beim Fällen mit Alkohol Additionsverbindungen, in denen zwei Halogenwasserstoffe auf einen Molekülkomplex $C_{19}H_{16}$ angelagert worden sind. Diese Hydrohalogenide stellen nach dem Umfällen und Trocknen pulverige oder zäh-feste, amorphe Körper dar, die sich beim Erwärmen bei einer relativ genau zu bestimmenden Temperatur unter Abgabe von Halogenwasserstoff langsam zersetzen. Quantitativ lässt sich der angelagerte Halogenwasserstoff durch Erhitzen mit organischen Basen, wie Pyridin, Piperidin u. dgl., abspalten. Man erhält dann völlig halogenfreie kautschukartige Massen zurück, die sich in bekannter Weise durch Umfällen aus Benzol mit Spiritus reinigen lassen. Der so gewonnene sogenannte α -Isokautschuk ließ sich wie der Naturkautschuk ozonisieren. Wurde aber das Ozonid in üblicher Weise mit Wasser gespalten, so resultierten außer Lävulinaldehyd und Lävulinsäure andere eigenartige Produkte. Neben einer Reihe sekundärer und hier unwesentlicher Spaltprodukte entstanden Diacetylpropan (1), Undekatrion (2) und Pentadekatetron (3):

1. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
 2. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
 3. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$

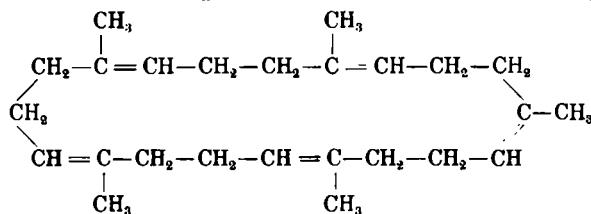
Die Entstehung solcher vielgliedriger alicyclischer Körper warf die bis dahin unerschütterte Cyclooctadienformel für den Kautschuk über den Haufen. Ganz offenbar waren durch Anlagerung und Abspaltung des Halogenwasserstoffs die Doppelbindungen im Kautschukmolekül im Sinne folgenden Schemas verschoben worden:



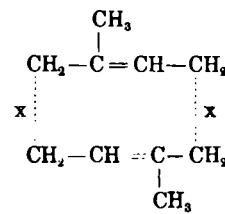
Die Umlagerung tritt natürlich nicht quantitativ ein. Zum Teil bildet sich der Ausgangskautschuk zurück, wie aus den vorhandenen Ozonidspaltprodukten Lävulinaldehyd und Lävulinsäure deutlich hervorgeht. Das Auftreten einer ganzen Reihe verschiedener Spaltprodukte macht selbstverständlich die endgültige Erforschung und Festlegung der Konstitution des Kautschuks zu einer äußerst komplizierten Sache, und wenn auch durch die offensbare Umlagerung der Doppelbindungen, die übrigens nach verschiedenen Richtungen hin erfolgen und dadurch die Reihe der Möglichkeiten noch erhöhen kann, erst die große Mannigfaltigkeit der Spaltprodukte erklärlieb ist, so

bleibt doch durch die Feststellung vielgliedriger alicyclischer Verbindungen die Erkenntnis, daß der Ausgangskautschuk bereits ein bedeutend größeres Ringsystem besitzen muß, als bisher angenommen wurde.

Die Auffindung und Identifizierung der genannten drei Polycarbonyle erforderte viele Kilogramm Kautschuk. Die ganze Menge mußte zunächst gereinigt und in das Hydrohalogenid verwandelt werden, das durch Erhitzen mit Pyridin im Autoklaven gespalten wurde. Der erhaltene α -Isokautschuk wurde seinerseits durch Umfällen gereinigt, dann ozonisiert, das Ozonid gespalten, und die dabei entstehenden Spaltprodukte mußten ebenfalls in mühseliger und monatelanger Arbeit aufgearbeitet werden. Ich entsinne mich deutlich der fiebrhaften Tätigkeit, die seinerzeit im Kieler Institut herrschte, als ich nach wochenlangem Extrahieren der Kalksalze, die bei der Ozonidbildung durch Neutralisation mit Kalk entstehen, und welche die für uns so überaus interessanten Aldehyde und Ketone eingeschlossen enthielten, endlich zur Destillation kam. Meistens führte Harries solche wichtigen Destillationen, die mit der Leyboldschen Hochvakuumpumpe vorgenommen wurden, selbst aus. Die Fraktionen mußten sofort verarbeitet werden, wobei sogar auf das gerade in diese Zeit fallende Weihnachtsfest sehr wenig Rücksicht genommen wurde. Als dann schließlich die Identität der verschiedenen Ketone immer einwandfreier festlag, zeichnete Harries an der Tafel des Privatlaboratoriums die merkwürdigsten Formelgebilde, die sich schließlich immer mehr in eine Form verdichteten, die wir scherhaftweise die „Schweine“-Formel nannten, da sie von weitem an die ungeschlängigen Striche erinnert, mit denen Kinder Schweine zu zeichnen pflegen. Als kleinste dieser „Schweine“-Formeln, auf die sämtliche Ergebnisse der Untersuchungen zutrafen, fand Harries die folgende:



Für diesen 20-Kohlenstoffring sprachen auch außer den neuen Ergebnissen, die der α -Isokautschuk brachte, die Resultate der schon früher durchgeföhrten Molekulargewichtsbestimmungen des Kautschukdiozonids in Benzol, sowie die thermische Dissoziation der Dihydrohalogenide. Es ist aber naturgemäß klar, daß die Formel noch nichts einwandfrei Feststehendes darstellen kann. Da es leicht möglich ist, daß der Ring noch bedeutend größer ist, so schlug Harries zur Vereinfachung der Formulierung vor, die verschiedenen Kautschuke wie bisher in der Art der Achtringformel zu schreiben, aber statt der Bindungsstriche zwischen den einzelnen Resten punktierte Linien zu zeichnen, welche andeuten sollen, daß an ihrer Stelle noch eine vorläufig unbekannte Anzahl gleichartiger Reste einzuschließen ist. Bei späterer Festlegung der Anzahl der einzelnen Glieder wäre man dann zwanglos in der Lage, durch Beifügung einer Ziffer an die Stelle dieser punktierten Linien die Zahl der noch einzufügenden Reste festzulegen und so das tatsächliche Moleköl wiederzugeben. Die Formel des normalen Kautschuks würde gemäß dieser Formulierung zurzeit folgendermaßen zu schreiben sein:



Die Versuche, die zur Aufstellung dieser neuen Kautschukformel führten, wurden sinngemäß weiter ausgebaut und auf andere Kautschukarten übertragen, führten aber bisher zu keinem weiteren greifbaren Erfolg. Das einzig Interessante, das vielleicht gelegentlich dieser Versuche erreicht wurde, war die Umwandlung von Gutta-percha in Kautschuk auf dem Wege über das Hydrohalogenid. Leider ließ sich dieser Weg der Umwandlung bisher nicht umkehren, obwohl eine solche Umwandlung durchaus im Bereich des Möglichen liegt. Im übrigen ergab sich, daß die Gutta-percha dem Kautschuk isomer sein muß, jedoch anscheinend in einer sterischen Form, da die chemischen Eigenschaften fast ganz dem Kautschuk entsprechen.

Nachdem ich im Vorstehenden versucht habe, an Hand der hauptsächlichsten Resultate der zahlreichen Arbeiten von *Harries* auf dem Kautschukgebiet ihn auf seinem Hauptwege zu begleiten, der ihn über die Erkenntnis der Bausteine des Kautschukmoleküls und über

den Aufbau desselben bis zum Höhepunkt in der Erkenntnis der Konstitution des Kautschuks als eines Ringsystems noch unbekannter Größe führte, läßt mir der beschränkte Raum leider nur noch Gelegenheit, ihm auf zwei Seitenwegen zu folgen. Vorher möchte ich an dieser Stelle nur noch erwähnen, daß ein lang ersehntes Ziel von Harries noch kurz vor seinem Tode erreicht wurde. Es gelang ihm, in Gemeinschaft mit Evers, nach vielen vergeblichen Bemühungen den Kautschuk zu hydrieren, nachdem man ihn durch längeres Plastizieren auf der Walze desaggregiert hatte. Die weitere Ausbeutung dieses Verfahrens war Harries leider nicht mehr vorbehalten.

In der Hoffnung, dem Problem Kautschuk dadurch näher zu kommen, daß er ihn in seinem Anfangsstadium, im Milchsaft der Bäume, dem sogenannten Latex untersuchte, gab sich Harries in Sizilien eigenhändig an die Gewinnung von Latex, konnte aber nur feststellen, daß der Kautschuk allerdings im Milchsaft in einer Form vorkommt, die sich zunächst in den Löslichkeitsverhältnissen vom technischen Kautschuk unterscheidet, im übrigen aber nach ihrem sonstigen Verhalten auf ein ziemlich hohes Molekül schließen läßt, jedenfalls nicht die Eigenschaften eines aliphatischen Diterpens besitzt.

Eingehender wurde das Vulkanisationsproblem bearbeitet. Selbst hergestelltes Primärvulkanisat wurde bis zur Erschöpfung mit Aceton extrahiert. Es ergab sich, daß der Schwefel der Primärvulkanisation praktisch quantitativ zu extrahieren ist und auch nicht in die Derivate übergeht. Das Hydrohalogenid des Primärvulkanisates ist fast frei von Schwefel zu erhalten, obwohl es im Gegensatz zu dem des Rohkautschuks unlöslich ist. Nach Harries wird daher der Kautschuk durch die Vulkanisation in eine andere, dichtere, träger reagierende Modifikation, das Vulkanisat, die stabile Form, umgewandelt. Unter „dichter“ ist dabei nicht ohne weiteres eine Änderung des spezifischen Gewichtes zu verstehen, obwohl diese wahrscheinlich ist, und „stabil“ ist nicht zu verwechseln mit der sogenannten unlöslichen Form B des Kautschuks.

Ist der Schwefel erst durch Nachvulkanisation fest an den Kautschuk gebunden, so ist er nur schwierig zu entfernen. Diese Entfernung, die eigentliche „Regeneration“ des Kautschuks, wurde von Harries während des Krieges eingehend bearbeitet. Sie führte zu recht ermutigenden Resultaten und zu Großversuchen, die ich im Auftrage von Harries bei der Continentalen Kautschuk- und Guttapercha-Compagnie in Hannover durchführen durfte. Da Harries über diese Arbeit bisher nichts veröffentlicht hat, möchte ich auch meinerseits nichts Näheres darüber anführen. Es ergaben sich Wege, die vielleicht für die Kautschuktechnik früher oder später von Bedeutung werden können, die aber erst patentrechtlich genügend festgelegt sein müssen, bevor sie der Öffentlichkeit bekanntgegeben werden.

Wenn nun auch der Raum nicht reichte, gründlicher auf die in kurzen Zügen geschilderten Arbeiten von Harries einzugehen oder gar bei der Fülle seiner vielen nicht erwähnten Arbeiten, die sich noch mehr oder weniger mit dem Problem Kautschuk beschäftigen, auch nur kurz zu verweilen, so hoffe ich doch, daß es mir wenigstens gelungen ist, etwas von der vielseitigen und unerschöpflichen Genialität wiedergegeben zu haben, die Harries eigen war. Jeder, auch wenn er Harries nicht persönlich kannte und nicht kürzere oder längere Zeit mit ihm oder bei ihm arbeiten durfte, wird sich dann doch eines stillen Gefühls der Trauer nicht erwehren können bei dem Gedanken, daß wieder einer unserer Großen auf dem Gebiete der Chemie dahingegangen ist und mit ihm eine Reihe von Problemen vorläufig versank, bis ein kommendes Genie sie wieder aufgreift und in hoffentlich nicht allzu ferner Zeit zur Lösung bringt.

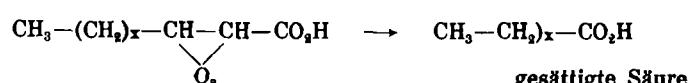
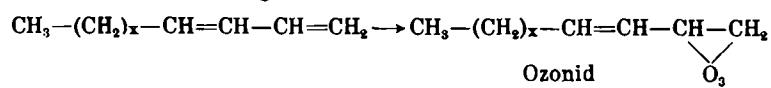
Die Oxydation des Braunkohlengasöls mit Ozon.

Von Dr. FRITZ EVERS, Siemensstadt.

Als im Kriege die Versorgung Deutschlands mit Fettsäuren schlecht zu werden begann, suchte man nach Ersatzstoffen. Harries, der ja Mitglied des Kriegsausschusses für Öle und Fette war, erkannte bald, wie dringend notwendig es war, dieses Problem der Fettversorgung zu studieren. Durch seine Arbeiten über die Einwirkung des Ozons auf ungesättigte Verbindungen war er imstande, ohne langes Suchen, sofort das Problem von der richtigen Seite packen zu können. Als Ausgangsmaterial kam nur ein billiges, in großen Massen zur Verfügung stehendes Öl in Frage.

Durch das Entgegenkommen des Herrn Generaldirektors Dr. Krey, Webau, erhielt Harries eine größere Menge Hallenser

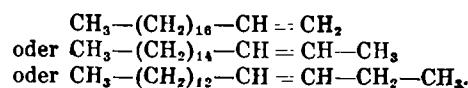
Gasöl vom Siedepunkt 125–220° im Vakuum von 10 mm. Die Versuche zeigten sofort den erwarteten Verlauf. Beim Ozonisieren des Öls schied sich ein dunkelbraunes Ozonid ab, das in Kalilauge gelöst, schwach schäumende Seifenlösungen ergab. Die weitere Untersuchung erwies, daß man durch erneute Oxydation der Seifenlösungen mit Ozon, respektive durch Vakuumdestillation der Säuren zu gut schäumenden Seifenlösungen gelangen konnte. Die langsame Absorption des Ozons, die ungesättigte Natur der Säuren führte zu der Anschauung, daß im Gasöl Kohlenwasserstoffe vorhanden sind, die konjugierte Doppelbindungen besitzen. Das Auftreten von Formaldehyd und Ameisensäure lehrte, daß ein Teil der Doppelbindungen endständig sein muß, während ein nicht zu entwirrendes Gemisch von Aldehyden und Ketonen zeigte, daß daneben auch Doppelbindungen mitten im Molekül vorkommen. Harries formuliert auf Grund seiner früheren und jetzigen Erfahrungen die Oxydation des Gasöls schematisch folgendermaßen:



Ein Großversuch, der im Ozonwasserwerk von Schierstein a. Rhein durchgeführt wurde, sollte die praktische Brauchbarkeit des Ozonseifenverfahrens erweisen. Es gelang E. F. F. r o b e r t, wenn auch unter vielen Mühen infolge der Kriegszeit, darzutun, daß es technisch möglich ist, aus Gasöl durch Ozonisierung Seifen herzustellen. Besonders die befürchtete Explosivität der Ozonide gab zu keinem Bedenken Anlaß. Unter den Umständen, unter denen die Ozonide des Gasöls dargestellt und verarbeitet werden, sind Explosionen nicht wahrscheinlich.

Als unerwartetes Geschenk blieb bei der Ozonisierung des Gasöls ein dunkles Öl zurück, das kein Ozon mehr anlagerte. Durch Raffination und Destillation konnte es in ein hochwertiges Öl von heller Farbe verwandelt werden, dem Harries, falls es in größeren Mengen zu erhalten war, noch eine große Zukunft prophezeite.

Über die chemische Natur der Fettsäuren versuchte Harries sich ein Bild zu machen, aber die restlose Aufklärung ihrer Konstitution bot unerwartete Schwierigkeiten. Durch eine mühsame fraktionierte Destillation der freien Säuren, sowie ihrer Methylester gedachte man ihre Trennung zu bewirken. Aber nur einige wenige ließen sich soweit bringen, daß sie erkannt werden konnten. Hauptsächlich die höheren Fraktionen lieferten nach dem Verseifen der Ester und Destillieren kristallinische Destillate, aus denen durch andauerndes fraktioniertes Kristallisieren schließlich Stearinäure, Palmitinsäure und Myristinsäure isoliert werden konnten. Die Gemische der öligen Säuren waren zu groß; ein Auseinandertrennen ihrer einzelnen Glieder zu schwierig, so daß Harries wohl oder übel von ihrer weiteren wissenschaftlichen Verarbeitung absehen mußte. Jedenfalls hat die Untersuchung der Fettsäuren erwiesen, daß im Gasöl ein Gemisch von allen möglichen Kombinationen von Kohlenwasserstoffen vorliegt. Gesättigte, einfach und zweifach ungesättigte Kohlenwasserstoffe, solche mit verzweigter Kette, ja vielleicht auch welche naphthenischer Natur liegen hier vor. Als einigermaßen gesichert kann man vielleicht folgende Kohlenwasserstoffe ansehen:



Daß sich auch niedere Fettsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure usw., bilden, geht aus dem Gesagten ohne weiteres hervor und ist auch erklärbar.

Widrige Umstände haben die weitere Verfolgung dieses erfolgversprechenden Verfahrens während des Krieges verhindert. Aber selbst heute, wo unsere Fettversorgung in höherem Maße sichergestellt ist, besitzt das Problem noch eine aktuelle Bedeutung, und es wird sicher eines Tages, wenn auch in anderer Form, neu erstehen: Man wird dann dankbar sein für die Vorarbeit, die Harries mit seinen Mitarbeitern auf diesem Gebiet der angewandten Chemie geleistet hat.