

Über natürliche und künstliche Harze.

Von JOH. SCHEIBER, Leipzig.

Vorgetragen in der Chemischen Gesellschaft, Leipzig,

am 26. Nov. 1925.

(Eingeg. 16. Jan. 1926.)

Unter „Harzen“ versteht man Substanzen natürlichen oder künstlichen Ursprungs, die auf Grund gemeinsamer, vorwiegend physikalischer Besonderheiten als rein praktische Einheit zusammengefaßt werden. Über irgend welche Beziehungen zwischen der „harzigen“ Beschaffenheit und der chemischen Konstitution ist zurzeit noch nicht soviel bekannt, daß sichere Zusammenhänge erkennbar wären. Nach den Feststellungen von Herzog und Kreidl¹⁾ spielen indes gewisse sogenannte „resinophore Gruppen“ vielfach eine unverkennbar maßgebende Rolle, so daß es bei Weitererforschung dieser Verhältnisse nicht ausgeschlossen erscheint, in Zukunft den harzartigen Zustand in ähnlicher Weise erklären zu können, wie z. B. das Auftreten von Eigenfarbe.

Für die technische Verwendung der Harze sind lediglich die allgemeinen Klasseneigenschaften maßgebend. Demgemäß kann man trotz weitgehender chemischer Unterschiede keine technische Differenzierung zwischen natürlichen und künstlichen Harzen machen. Bei wissenschaftlicher Betrachtung muß allerdings eine solche Unterscheidung beibehalten werden.

A) Natürliche Harze.

Die natürlichen Harze sind pflanzliche Produkte. Ihre wissenschaftliche Erforschung bietet außerordentlich große Schwierigkeiten, weshalb es nicht überraschen kann, daß auf diesem Gebiet eigentlich noch alles im Fluß ist.

Nach Tschirch^{2-7a)} sind es vor allem vier verschiedenartige Verbindungsklassen, welche beim Aufbau natürlicher Harze eine ausschlaggebende Rolle spielen, nämlich a) Resino-Tannole oder Tannole, b) Resinole, c) Resene und d) Resinolsäuren oder Harzsäuren.

Wenau auch im einen oder andern Harzkörper mehrere dieser Körperklassen vertreten sein können, so ist dies doch durchaus nicht die Regel; vielmehr genügt bereits Anwesenheit einer einzigen.

Im sogenannten rationellen System der Harze hat Tschirch denn auch das Überwiegen der einen oder anderen Grundklasse als charakteristisches Merkmal angesehen⁸⁾.

Am wenigsten gesichert erscheint die Gruppe der sogenannten Resinotannole oder Tannole zu sein. Tschirch führte deren 21 an^{9a)} und charakterisierte sie als gerbstoffartige, aromatische Harzalkohole bzw. Phenole (mit meist einer Hydroxylgruppe), die teils frei, vorwiegend aber in Verbindung mit Säuren als Ester (Tannolresine) den Harzen der Benz- bzw. Umbelliferengruppe zugrunde liegen sollten^{9b)}.

¹⁾ Östr. Ch. Ztg. 24, 76 [1921]; Z. ang. Ch. 35, 465, 641 [1922]; 36, 471 [1923]; Ch. Ztg. 49, 119 [1925]. Vgl. auch A. Eibner, Z. ang. Ch. 36, 33 [1923].

^{2-7a)} Die Arbeiten von A. Tschirch und dessen Schülern sind meist im Arch. Pharm. publiziert. Eine bis 1906 reichende Zusammenfassung, welche auch die gesamte frühere Literatur berücksichtigt, ist im Werk über „Harze und Harzbehälter“, 2. Aufl., enthalten.

⁸⁾ Harze, S. 28 f.

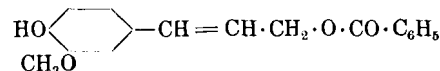
^{9a)} Harze, S. 1064.

^{9b)} Harze, S. 31.

Von Interesse ist, daß in den Benzharzen (Benzö, Styrax, Perubalsam, Tolubalsam, Akaroid, Drachenblut, Aloë) die bei der Veresterung beteiligten Säuren andere sind (Benzoessäure, Zimtsäure, Paracumarsäure) als in den Umbelliferenharzen (Ammoniacum, Galbanum, Asa foetida, Opoponax), indem diese letzteren Salizylsäure, Ferulasäure und Umbelliferon enthalten.

Tschirch beschrieb sämtliche Resinotannole als amorphe und nicht schmelzbare Produkte, so daß die im einzelnen angegebenen Bruttoformeln von vornherein unsicher erscheinen. Bei der Oxydation wird meist Pikrinsäure erhalten, was als Hinweis auf die phenolische Grundnatur anzuerkennen ist. Einige Resinotannole fallen hierbei aber offenbar aus der Reihe heraus; so liefert nämlich Galbaresinotannol Kampfersäure, während aus Feroaloresinotannol Chrysaminsäure erhalten wird. In diesen Fällen kommt eine weitgehende Unterschiedlichkeit (Terpencharakter einerseits, Anthracenabkömmling andererseits) unverkennbar zum Ausdruck.

Neuere Untersuchungen von Reinitzer⁹⁾, sowie Zinke und Lieb¹⁰⁾ lassen es nun sehr wahrscheinlich erscheinen, daß die Resinotannole überhaupt nicht als primäre Produkte anzusehen sind, sondern als infolge Licht- bzw. Luftereinwirkung entstandene verharzte sekundäre Gebilde. So hat sich feststellen lassen, daß die von Tschirch aus Siam- bzw. Sumatrabenzoe erhaltenen Resinotannole (Sia- bzw. Sumaresinotannol) beide durch nachträgliche Umwandlung aus der gleichen einheitlichen Grundsubstanz hervorgegangen sind, nämlich aus Lubanolbenzoat (Coniferylbenzoat)^{10a)}



Tschirch¹¹⁾ hat sich den aus diesen Untersuchungen ergebenden Folgerungen nicht verschlossen und erkennt an, daß die Resinotannole aus im Innern des Harzes unverändert gebliebenen, in der Randschicht aber durch sekundäre Wirkungen (Licht, Luft) nachträglich veränderten „Protoretinen“ gebildet sein mögen. Als Protoretine werden die Resinole bzw. die diesen angeblich nahestehenden Phytosterine angesehen, eine Meinung, die kaum in vollem Umfange aufrecht zu erhalten sein dürfte (vgl. w. u.). Nicht unerwähnt bleibe, daß die gerbstoffartige Natur der Resinotannole sich auf Vorhandensein einiger oberflächlicher Analogien im Verhalten gegenüber Eisenchlorid, Kaliumbichromat und Bleiacetat gegründet hat, also auf Reaktionen, die Tschirch selbst jetzt als „wenig typisch“ ansieht^{11a)}.

Was die Resinole angeht, so hat Tschirch deren 25 beschrieben. Es sind das nach der gegebenen Definition^{11b)} teilweise gut kristallisierende Harzalkohole (mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen), die sich teils frei, teils als Ester (Resinolresine) in Harzen vorfinden. Betont werden die Beziehungen zu den Phytosterinen (Cholesterinen), die sich u. a. auf Farbreaktionen (Salkowski-Hessesche bzw. Liebermannsche Reaktion) stützen und in der Terpennatur

⁹⁾ Arch. Pharm. 252, 341 [1914]; 259, 1, 60 [1921].

¹⁰⁾ Monatshefte 39, 95, 219 [1918]; 39, 627 [1918]; 40, 277 [1919]; 41, 423 [1920]; 42, 447 [1921].

^{10a)} Zinke u. Dzrimal, Monatshefte 41, 423 [1920].

¹¹⁾ Schweiz. Apoth. Ztg. 53, 61, 77; Zentralbl. 1919, II, 673.

^{11a)} Zitat nach Zentralbl. 1919, II, 673.

^{11b)} Harze, S. 31 u. 1069 ff.

des Phytosterins¹²⁾ bzw. der unverkennbaren Beziehung mancher Resinole (z. B. der Amyrine¹³⁾ zu den Triterpenen eine Bestätigung zu erfahren scheinen.

Nachdem die Resinole als Harzbestandteile gegenüber der ursprünglichen Meinung von Tschirch¹⁴⁾ infolge ihrer neuerdings vermuteten Beziehungen zu den sogenannten Resinotannolen eine erheblich gesteigerte Bedeutung gewonnen haben, bietet auch die Frage, wie weit nun tatsächlich Verwandtschaft zu den Sterinen bestehen mag, ein erhöhtes Interesse. Unstreitig indes muß zugegeben werden, daß bei verschiedenen Resinolen aromatische Natur unverkennbar ist. Das gilt z. B. für das Pinoresinol¹⁵⁾ und das Guajacresinol¹⁶⁾, muß aber wohl auch für Lariciresinol¹⁷⁾ in Anspruch genommen werden, da dieses bei der trockenen Destillation das gleiche Pyroguajacin liefert wie Guajacresinol. Auch in anderer Hinsicht sind die bisherigen Feststellungen über die Resinole reformbedürftig. So hat sich z. B. ergeben, daß das Tschirch'sche „Benzoresinol“ (aus Siam- bzw. Sumatrabenzoeoharz) nicht nur ein Gemisch darstellt, sondern auch die Natur von Resinolsäuren aufweist¹⁸⁾.

Es macht also durchaus den Eindruck, als ob die Gesamtgruppe der „Resinole“ mindestens Unterteilung in mehrere Sondergruppen erfahren muß. Welche von diesen nun gegebenenfalls tatsächlich den Sterinen nahe stehen wird, kann heute noch nicht entschieden werden. Ebenso unsicher aber ist, ob ein solcher Zusammenhang überhaupt nachweisbar sein wird. Denn die Farbreaktionen allein geben keineswegs die notwendige Sicherheit, was man z. B. daran erkennt, daß die Liebermann'sche Reaktion (Rotviolett-färbung der mit konzentrierter Schwefelsäure versetzten Lösung in Essigsäureanhydrid) nicht nur bei den verschiedenen Sterinen^{18a)}, sondern auch bei Guajacresinol^{18b)} und bei Kolophonium (Abietinsäure)¹⁹⁾ positiv ausfällt.

Ungeklärt ist sodann auch die Natur der Resene, wenngleich das Vorliegen von Triterpen- oder Polyterpenderivaten sehr wahrscheinlich ist. Tschirch zählt im ganzen 35 verschiedene Resene auf^{19a)} und definiert diese Substanzen als indifferente, relativ sauerstoffarme Verbindungen, in denen vielleicht Oxypolyterpene vorliegen. Bemerkenswert ist die große Indifferenz gegen Agentien aller Art, selbst gegen Alkalien, welche auch bei den vorwiegend aus Resenen bestehen-

den Harzen der Burseraceen (Myrrha, Olibanum, Elemi) und Dipterocarpeen (Dammar) zu beobachten ist und gegebenenfalls technisch (z. B. in Aufstrichen) benutzt werden kann.

Tschirch hat die Resene als die schwierigste Klasse der Harzbestandteile bezeichnet, weil infolge ihres fast ausschließlich amorphen Charakters den aufgestellten Formeln nur ein vorläufiger Wert zukommt, und die überaus große Widerstandsfähigkeit gegen fast alle Agentien ein eingehenderes Studium kaum möglich macht. So ist unter anderen auch über die Rolle des Sauerstoffs bislang nichts bekannt. Bemerkt sei, daß Zinke und Unterkreuter²⁰⁾ vor einiger Zeit das β -Dammaren von Tschirch einer neuerlichen Untersuchung unterworfen haben. Durch Äther ließ sich ein Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{48}$, also ein Triterpen, isolieren. Über die Natur des eigentlichen Resenkomplexes selbst konnte indes keinerlei Aufschluß erlangt werden.

Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß die Bildung der Resene über die ätherischen Öle als Zwischenprodukte erfolgt. Als Hinweis hierauf kann die Tatsache erwähnt werden, daß infolge vollständiger Verharzung gewöhnliches Terpentinöl ein resenartiges Produkt liefert, welches dem Bordoresen (aus Bordeaux-Terpentin) ähnlich ist²¹⁾.

Die Resinolsäuren dürften heute in etwa 100 einzelnen Vertretern bekannt sein. Sie besitzen^{21a)} deutlich saure Natur, sind meist kristallisierbar und liefern auch kristallisierbare Salze. Sie finden sich meist in freier Form, vielleicht teilweise auch als Anhydride, in den sogenannten Resinolsäureharzen, die in Koniferen- und Caesalpinoideenharze eingeteilt werden. Zu den ersteren gehören die zahlreichen primären und sekundären Harzausscheidungen (Balsame, Terpentine) der verschiedenen Koniferen. Neben diesen rezenten Produkten sind auch die recent-fossilen Kauri- und Manila-Kopale, sowie der fossile Bernstein in diese Gruppe zu rechnen. Die Caesalpinoideengruppe sodann umfaßt die verschiedenen recent-fossilen Kopale ostafrikanischer (Madagaskar, Sansibar), westafrikanischer (Kongokopale) und südamerikanischer (Hymenaeokopale) Herkunft.

Eingehendere Untersuchungen liegen vorerst nur für die Koniferenharzsäuren vor. Abgesehen von der Arbeit Oudemans' über die Podocarpinsäure²²⁾, die, wahrscheinlich wegen Mangels an Material, leider nicht wieder aufgenommen ist, muß besonders auf die nunmehr seit über hundert Jahren fortgesetzten Bemühungen zur Aufklärung der Kolophoniumharzsäuren hingewiesen werden. Unter diesen Säuren, denen die Bruttoformel $C_{20}H_{30}O_2$ gemeinsam ist, sind als bekannteste die Abietinsäure des amerikanischen Kolophoniums und die Pimarsäure des französischen Kolophoniums bzw. des Galipot zu erwähnen. Es hat ganz außerordentliche Schwierigkeiten bereitet, über die Beziehungen dieser verschiedenen Säuren unter einander Klarheit zu schaffen, da, wie man heute weiß, die einzelnen Angehörigen der Gruppe große Veränderlichkeit aufweisen und besonders auch die Neigung haben, sich in einander umzuwandeln. Es ist ausgeschlossen, im einzelnen auf die zahlreichen Arbeiten einzugehen. Die ältere Literatur ist in größter Vollständigkeit durch Tschirch zusammengestellt²³⁾;

²⁰⁾ Monatshefte 39, 865 [1918]; s. a. Vesterberg, B. 20, 1244 [1887]; 24, 3834 [1891].

²¹⁾ Tschirch u. Brüning, Arch. Pharm. 258, 645 [1900]; Harze, S. 15.

^{21a)} Harze, S. 31.

²²⁾ Annalen 170, 213 [1873].

²³⁾ Harze, S. 518 f., 684 f.

¹²⁾ Vgl. Windaus, Arch. Pharm. 246, 117 [1908]; Nachr. Ges. Wiss., Göttingen 1919.

¹³⁾ Vesterberg, B. 20, 1242 [1887]; 23, 3186 [1890]; 24, 3834 f. [1891].

¹⁴⁾ Als „Resinolharz“ findet man im Tschirch'schen System nur das Guajacharz aufgeführt.

¹⁵⁾ Zinke, Erben u. Jele, Monatshefte 44, 373 [1923]

formulieren gemäß
$$\text{HO} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{C} = \text{C} \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$$

¹⁶⁾ Schroeter, Lichtenstadt u. Jrenau, B. 51, 1587 [1918] wiesen als Formel nach:

$$\text{HO} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$$

¹⁷⁾ M. Bamberger u. Vischner, Monatshefte 21, 564 [1900].

¹⁸⁾ Zinke u. Lieb, Monatshefte 39, 95, 219, 627, 865 [1918]; 40, 277 [1919].

^{18a)} Abderhalden, Lehrb. d. physiol. Chem., 3. Aufl. I, 228 [1914].

^{18b)} Harze, S. 1084, 1088, 1089.

¹⁹⁾ Sogen. Liebermann-Storch-Morawskische Reaktion.

^{19a)} Harze, S. 1079 u. 31.

die neueren Forschungen berücksichtigt weitgehend Aschan anlässlich einer Mitteilung über Klassifikation der Koniferenharzsäuren²⁴⁾. Diese Klassifikation selbst läßt die nunmehr aufgedeckten Beziehungen der einzelnen Säuren untereinander sehr deutlich erkennen. Im einzelnen sind danach zu unterscheiden:

A. Native Harzsäuren (natürliche Harzsäuren nach Köhler).

I. Pimarsäuren, luftbeständig, addieren 2 H, schwerlöslich, hochschmelzend (Vesterberg).

II. Sapinsäuren:

1. Pininsäuren, luftempfindlich, leichtlöslich, niedrigschmelzend (im ursprünglichen Terpentin).
2. Isopininsäuren, luftempfindlich, leichtlöslich, niedrigschmelzend (im schwach erh. Kolophon).

B. Kolophonsäuren (entstehen beim Erhitzen der Sapinsäuren).

- I. Isopimarsäuren, luftempfindlich, addieren 2 u. 4 H, ziemlich leicht löslich, Fp. 150/160° (Bildung bei etwa 200°, darüber leicht veränderlich).
- II. Abietinsäuren, luftempfindlich, addieren 2 H u. 2 Br, ziemlich schwer löslich, Fp. etwa 200° (Bildung bei 250°, darüber nicht isomerisierbar).

C. Sylvinsäuren (entstehen bei chemischen Einwirkungen aus anderen Harzsäuren).

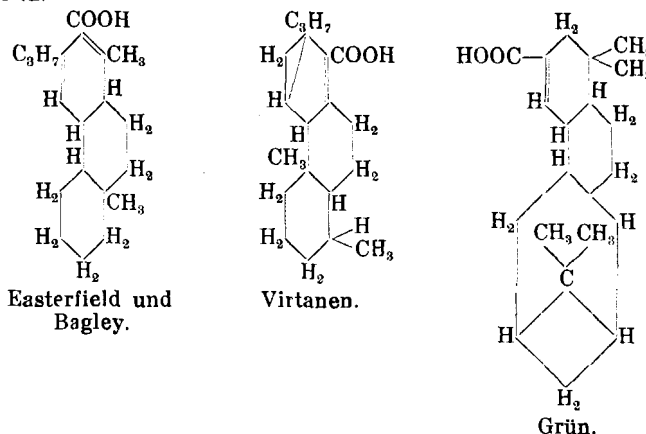
- I. Eigentliche Sylvinsäuren, luftbeständig, addieren 4 H u. OH, schwer löslich, ziemlich hoch schmelzend (durch HCl bzw. H₂SO₄, Wienhaus).
- II. Isosylvinsäuren, leicht löslich, niedrig schmelzend (bei Halogenwasserstoffspaltung aus entsprechenden Additionsprodukten).

Dieses Schema läßt deutlich erkennen, warum insbesondere immer Abietinsäure und Pimarsäure als die relativ am beständigsten Produkte in den Vordergrund traten und bei den Versuchen zur Isolierung aus den Terpentinen nicht oder nicht rein erhalten werden konnten. Die verschiedene Luftempfindlichkeit der je nach den zufällig angewandten Versuchsbedingungen erhaltenen Produkte oder Gemische macht es weiterhin erklärlich, daß auch die sichere Ermittlung der Bruttoformeln so überaus lange Zeit beansprucht hat^{24a)}.

Trotz dieser unleugbaren Erfolge bieten die Koniferenharzsäuren der Formel C₂₀H₃₀O₂ noch zahlreiche ungelöste Probleme. Sicher steht fest, daß sehr nahe Beziehungen zu den Terpenen vorhanden sind. Dies ergibt sich ja an sich schon aus dem Umstand, daß die Terpentine große Mengen von Terpenkohlenwasserstoffen enthalten, die durch Abdestillieren leicht gewonnen werden können, wobei dann die Resinolsäuren als sogenanntes Kolophonium zurückbleiben. Es ist aber darüber hinaus auch insofern weitgehende Analogie zu den Terpenen festgestellt, als die Koniferenharzsäuren nicht nur allgemeine (Addition von Brom oder Bromwasserstoff, Anlagerung von OH-Gruppen bei Behandlung mit alkalischer Permanganatlösung), sondern auch speziellere Terpenreaktionen zeigen (Bildung von Nitrosochlorid, Nitroverbindung, Nitrosit, Nitrosat)²⁵⁾. Weiterhin sind nahe Beziehungen zum Reten bzw. 1-Methyl-7-Isopropyl-Phenanthren nachgewiesen, indem nicht nur dieser Kohlenwasserstoff bzw. ein hydriertes Derivat desselben (Fichtelit) als unzweifelhafte Fossilierungsprodukte von

Fichtenterpentin anzusehen sind²⁶⁾, sondern auch eine direkte Überführung von Kolophonium in Reten leicht ermöglicht werden kann²⁷⁾.

Tschirsch hat bereits 1900 auf Grund dieser letzt-erwähnten Beziehungen für Abietinsäure Formeln aufgestellt, indem er ein Phenanthrenskelett zugrunde legte²⁸⁾. Diese Formeln müssen aber als überholt gelten. Zur Diskussion stehen vielmehr heute in erster Linie die Symbole von Easterfield und Bagley (1904)²⁹⁾, Virtanen³⁰⁾ und Grün³¹⁾, die nachfolgend mitgeteilt sind.



Eine Entscheidung ist zurzeit noch nicht möglich.

Was die übrigen Resinolsäuren, insbesondere die aus Kopalen isolierten Kopalsäuren, angeht, so ist über deren Natur bislang noch kaum etwas Näheres bekannt. Von vornherein können zwischen diesen Säuren und den Kolophoniumharzsäuren mit mindestens der gleichen Berechtigung innere Beziehungen vermutet werden, wie man sie auch für die Angehörigen der anderen drei Klassen von Harzbestandteilen bis zum Beweis des Gegenteils gleichfalls angenommen hat. Vor allem aber sollte eine solche Analogie zwischen Koniferenharzsäuren und den Säuren des Kauri- bzw. Manilakopals wahrscheinlich sein, da diese beiden Kopale ja gleichfalls den Koniferenharzen zuzurechnen sind; für die Säuren der Caesalpinoideenkopale kann allerdings die botanische Beziehung nicht mehr geltend gemacht werden.

Die leichte Überführbarkeit der Kolophoniumharzsäuren in Reten legte nahe, ähnliches bei den verschiedenen Kopalen zu prüfen. Die Versuche sind indes für Kauri und den kauriartigen Manila (Borneo) nicht ganz eindeutig, bei allen anderen benutzten Kopalen aber direkt negativ ausgefallen³²⁾. Das Ergebnis läßt eine zweifache Deutung zu. Entweder nämlich ist überhaupt keine innere strukturelle Beziehung vorhanden. Oder aber das für Retenbildung (oder Anthracenbildung) erforderliche Skelett ist nur angelegt und an den für den Ringschluß benötigten Positionen bereits anderweitig beansprucht. Die Berechtigung für solche Schlußfolgerung ergibt sich aus Hinweisen von Levy³³⁾ bzw. Link³⁴⁾, denen zufolge die Überführbarkeit der Abietinsäure in Reten zwar an sich nahe Beziehungen zum Phenanthren

²⁶⁾ Z. B. Bamberger, B. 21, 635 [1888]; Bamberger u. Straßer, B. 21, 3361 [1888]; Spiegel, B. 21, 3369 [1888]; Hell, B. 22, 498 [1889].

²⁷⁾ Harze, S. 696 f.

²⁸⁾ Harze, S. 685, 687, 700.

²⁹⁾ Journ. chem. Soc. 1904, 1238.

³⁰⁾ Ann. 424, 160 [1921]; s. a. Aschan, B. 55, 2945 [1922].

³¹⁾ Ztschr. Deutsche Öl- u. Fettind. 41, 49 [1921]; Zentralbl. 1921, I, 496.

³²⁾ Scheiber u. Wedel, Farbe u. Lack, 1925, 50, 64.

³³⁾ Z. ang. Ch. 26, 147 [1913].

³⁴⁾ Monatshefte 41, 256 [1920].

²⁴⁾ Ch.-Ztg. 48, 149 [1924].

^{24a)} Desgl. wahrscheinlich Beimischungen der erst später aufgefundenen Kolophonsäuren; vgl. Aschan, B. 55, 2944, Ann. 6 [1922] bzw. 54, 867 [1921].

²⁵⁾ Aschan, B. 55, 2944 [1922].

andeutet, immerhin aber noch nicht das Vorliegen eines fertigen Ringsystems beweist. Zur endgültigen Entscheidung der Frage nach eventuell vorhandenen inneren Beziehungen zwischen Koniferen- und Kopalharzsäuren sind also noch weitere Versuche notwendig.

Die Kopale bieten auch hinsichtlich des bei ihnen üblichen Abschmelzverfahrens noch ungelöste Probleme. Dieses Abschmelzen, bei welchem Temperaturen bis gegen 360° üblich sind, muß zwecks Erzielung der für insbesondere lacktechnische Zwecke notwendigen guten Löslichkeit vorgenommen werden, da bisher alle Versuche, natürliche Kopale direkt mit fettem Öl zu vereinigen, im wesentlichen erfolglos geblieben sind.

Das Abschmelzen, das als beginnende trockene Destillation anzusehen ist, bewirkt nach H. Wolff³⁵⁾ vor allem Decarboxylierungen. Dabei soll die im Schmelzrückstand verbleibende Kopalharzsäure die gleiche sein wie im ursprünglichen Kopal, wenn auch in einem anderen Polymerisationszustande, da der Schmelzprozeß gleichzeitig depolymerisierende Wirkung hat. Ein Teil der depolymerisierten Kopalharzsäure geht in das Destillat über, das im übrigen die infolge der Decarboxylierung gebildeten Kohlenwasserstoffe enthält. Untersuchungen solcher „Kopalöle“ durch Wallach und Rheindorff³⁶⁾, Gill und Nishida³⁷⁾ sowie verschiedene andere Forscher³⁸⁾ ergaben das Vorliegen von verschiedenen Terpenkohlenwasserstoffen (Pinen, Dipenten, Limonen, Camphen usw.). Zwischen dem Schmelzverlust und der Menge frei werdenden Kohlendioxyds hat H. Wolff ein konstantes Verhältnis (wenigstens für Hartmanila) gefunden, das ungefähr bei 5,1 zu liegen scheint.

Die Kennzahlen des naturellen Kopals ändern sich beim Abschmelzen im allgemeinen nicht; so bleiben nach einer Zusammenstellung von R. S. Morell³⁹⁾ die Verseifungszahlen, Jodzahlen und die unverseifbaren Mengen im allgemeinen konstant. Lediglich die Säurezahl erfährt eine erhebliche Verminderung, die auf ungefähr 50%, gegebenenfalls auch mehr, zu veranschlagen ist. Man pflegt dies mit einer teilweisen Anhydrierung des im Schmelzrückstand befindlichen Säureanteils zu erklären, doch macht es den Anschein, als ob auch andere Faktoren hierbei mitspielen, die indes noch näherer Untersuchung bedürfen. Es muß auch darauf hingewiesen werden, daß die Ansicht von Wolff, derzufolge natureller und abgeschmolzener Kopal die gleichen Säuren enthielten, noch keineswegs exakt bewiesen werden konnte. Von Interesse ist, daß Tschirsch beim spritlöslichen Weichmanila und beim unlöslichen Hartmanila im wesentlichen übereinstimmende Zusammensetzung fand⁴⁰⁾.

Ungenügend erforscht ist auch die technisch außerordentlich wichtige Umsetzung zwischen Harzsäuren und fettem Öl, z. B. Leinöl. Hierbei ist schon seit langem eine verschiedenartige „Ölaufnahmefähigkeit“ der verschiedenen Harzprodukte festgestellt worden, wobei echter Kauri als ölaufnahmefähigstes, Kolophonium als relativ indifferentes Harz gelten. Vor einiger Zeit hat M. Ragg⁴¹⁾ die Möglichkeit von Umesterungen zwischen Harzsäuren und Glycerid diskutiert. Versuche, durch Umsetzen von Kolophonium mit Leinöl eine Abspaltung freier Fettsäuren herbeizu-

führen, sind aber nicht geglückt. Deshalb wurde eine andere Erklärung herangezogen, derzufolge in fetten Öllacken Lino-Abietinsäure- bzw. Lino-Kopalsäure-Glyceride vorliegen sollten.

Diese Deutung der eventuell stattfindenden Vorgänge steht indes im Widerspruch zu den Ergebnissen kryoskopischer Messungen an Systemen Harzkomponente, fettes Öl⁴²⁾. Hierbei konnte nämlich ermittelt werden, daß alle untersuchten Kolophoniumarten in Kombination mit Leinöl die aus dem Verhalten der Einzelkomponenten abgeleiteten berechneten Werte lieferten. Demgegenüber zeigten sich bei Kopalen, mit Ausnahme des manilaartigen Borneo, ganz erhebliche Abweichungen, die unbedingt weit außerhalb der Fehlergrenzen lagen. Es besteht also unzweifelhaft zwischen Kolophoniumharzsäuren (bzw. manilaartigem Borneo) und Kopalen (Kauri, kauriartiger Borneo, Madagaskar, Kongo) ein grundlegender Unterschied, der durch die Ragg'schen Annahmen keine Deutung findet. Als vorläufige Erklärung ist deshalb eine nur bei den Kopalen stattfindende Umesterung angenommen, der dann eine irgendwie, vielleicht durch Anhydrierungsvorgänge, veranlaßte Fixierung der freigesetzten Fettsäure nachfolgt. Möglicherweise kann der unzweifelhaft vorhandene Unterschied zwischen Kolophonium und Kopal aber auch lediglich im Verhalten gegen freie Fettsäuren begründet sein, da nach Pistor⁴³⁾ auch im System Kolophonium-Leinöl Umesterungen eintreten sollen, was Ragg (s. o.) nicht nachweisen konnte^{43a)}. Betont sei, daß die bei den kryoskopischen Messungen festgestellte Reihenfolge der verschiedenen Harzprodukte der jeweiligen Ölaufnahmefähigkeit durchaus entspricht.

Das Tschirsch'sche System der Harze mußte über die vier ersten Gruppen hinaus, die den vier Klassen harzbildender Produkte (Resinotannole, Resene, Resinole, Resinolsäuren) entsprachen, noch eine Reihe weiterer Abteilungen erhalten, weil gewisse Harzprodukte dies erforderlich machten. Eine solche Sonderklasse ist die der Aliphatoresine, als deren wichtigster Vertreter der Stocklack anzusehen ist, der in gereinigter Form als Schellack bekannt ist. Seine Bildung ist insofern eine eigenartige, als sie unter Mitwirkung der sogenannten Lackschildläuse (*Coccus*, *Tachardia*, *Carteria*) erfolgt, weshalb das Harz als ein durch den Stoffwechsel der Tiere umgewandeltes pflanzliches Sekret anzusehen ist⁴⁴⁾.

Der abweichenden Art der Entstehung entspricht auch die besondere Zusammensetzung. So enthält der Stocklack nicht nur etwa 6% Wachs⁴⁵⁾, sondern auch ungefähr gleich große Mengen von Farbstoffen (Lac-dye und Erythrolaccin), die als Anthrachinonderivate anzusehen sind⁴⁶⁾. Vor allem aber war es überraschend, daß bei der Alkalischmelze (Preschern, 1873)⁴⁷⁾ nicht, wie bei allen anderen Harzen, aromatische Produkte erhalten wurden, sondern Azelainsäure, also ein aliphatischer Körper. Als Muttersubstanz konnten 1899 Tschirsch und Farner⁴⁸⁾ eine durch alkalische Hydrolyse er-

⁴²⁾ Scheiber u. Nouvel, Farbe u. Lack 1925, 16 u. 102.

⁴³⁾ Z. ang. Ch. 38, 831 1118 [1925].

^{43a)} Besondere Versuche zur Aufklärung der Verhältnisse sind im Gange.

⁴⁴⁾ Tschirsch, Schweiz. Apoth.-Ztg. 1922, 609.

⁴⁵⁾ Harze, S. 830.

⁴⁶⁾ Dimroth u. Goldschmidt, Ann. 399, 62 [1913]; Tschirsch u. Lüdy, Helv. chim. acta 6, 994; Zentr. 1924, I, 768.

⁴⁷⁾ Diss. Rostock 1873.

⁴⁸⁾ Arch. Pharm. 237, 35 [1899].

³⁵⁾ Farbe u. Lack 1924, 360, 405.

³⁶⁾ Ann. 271, 308 [1892].

³⁷⁾ Ref. in „The Oil and Colour Trades Journ. 68, 195 [1925].

³⁸⁾ Vgl. Gildemeister, Ather. Öle, 1913 II, 9.

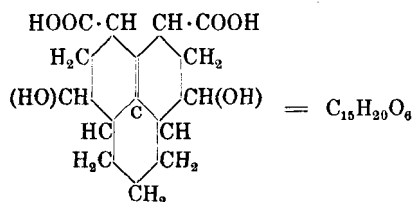
³⁹⁾ „Varnishes and their Components“, London 1923, S. 123.

⁴⁰⁾ Harze, S. 729–736; vgl. indes Kroll, Farbenztg. 1925/26, 808.

⁴¹⁾ Farbenztg. 1920/21, 2335.

hältliche Oxsäure nachweisen, die als Aleuritinsäure bezeichnet wurde. Die wahre Natur des Produktes erkannten indes erst Harries und Nagel⁴⁹⁾, indem sie nicht nur die Formel $C_{16}H_{32}O_6$ festlegten, sondern durch Überführung in Palmitinsäure (mittels Jodwasserstoffs) auch die Konstitution als Trioxypalmitinsäure sicher stellten, wobei nur noch bezüglich der Stellung der drei Hydroxylgruppen Unklarheit besteht.

Neben der Aleuritinsäure konnten Harries und Nagel in den alkalischen Mutterlaugen indes noch eine zweite Säure auffinden, und zwar in solcher Menge, daß über deren Natur als einziger Paarling der Aleuritinsäure kein Zweifel bestehen konnte. Diese Säure erwies sich als Oxsäure und wurde, unter allem Vorbehalt, gemäß



formuliert, wobei die Stellung der OH- und COOH-Gruppen eine durchaus willkürliche ist.

Dieser Umstand und besonders auch das Nichtvorhandensein der in anderen Harzen üblichen Bestandteile aromatischer bzw. terpenartiger Natur machten es sehr wahrscheinlich, daß Schellackreinharz im wesentlichen als Kombination von Aleuritinsäure und Schellolsäure anzusehen wäre. Tatsächlich konnten denn auch diese beiden Säuren in solcher Weise wieder vereinigt werden, daß das gebildete Produkt als ein durch partielle Synthese erhaltenes Schellackharz anzusprechen ist⁵⁰⁾.

Beim Schellackharz (und ebenso beim künstlich erzeugten Produkt) zeigt sich als weitere Merkwürdigkeit die Bildung einer in Alkohol unlöslichen und nicht hydrolysierbaren Modifikation unter der Einwirkung von Hitze. Eine ähnliche Veränderung veranlaßt Salzsäure. Löst man die umgewandelten Produkte indes in Ameisensäure oder Eisessig und fällt dann mit Wasser, so wird die in Alkohol lösliche und hydrolysierbare Form zurückerhalten. Nach Harries und Evers⁵¹⁾ handelt es sich dabei um ein neuartiges, kolloidchemisches Phänomen.

Was die übrigen Sonderklassen des Tschirschschen Systems angeht, so interessiert noch die Gruppe der sogenannten Enzymo-Resine, als deren Vertreter der bekannte Japanlack (Ki-urushi) zu nennen ist. Dieser ist das dickflüssige Sekret des in Japan beheimateten und kultivierten Lackbaumes (*Rhus vernicifera*) und stellt, im Gegensatz zu allen anderen Harzen, gleich den in fertiger und flüssiger Beschaffenheit vorliegenden Lack dar, der nicht durch Verdunsten irgend welcher flüchtigen Bestandteile, sondern durch eine im Dunkeln in feuchter Atmosphäre bei etwa 20° erfolgende Oxydation bzw. Polymerisation erhärtet. Hierbei spielt eine im Sekret enthaltene Laccase eine ausschlaggebende Rolle. Bekannt ist, daß der Japanlack Überzüge herzustellen erlaubt, die hinsichtlich Glanz, Härte, Elastizität und Widerstandsfähigkeit gegen fast alle Agentien kaum übertroffen werden können.

Die chemische Untersuchung⁵²⁾ des Produktes ist

hauptsächlich von Majima⁵³⁾ durchgeführt. Als Hauptbestandteil ist in Mengen bis zu 80% sogenanntes Urushiol nachgewiesen, das sich als ein Gemisch verschiedener Produkte von der durchschnittlichen Zusammensetzung $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{27}$ erwiesen hat. Die verschiedenen Einzelkomponenten sind sämtlich als Derivate des Brenzkatechins erkannt; die Unterschiede liegen lediglich in der Struktur der Seitenkette, die zwar immer unverzweigt ist, aber verschiedene Sättigungsgrade aufweisen kann. Bis zu etwa 10% erscheint sie dabei gesättigt, also entsprechend $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$. Im übrigen aber kann sie zweifach oder mehrfach ungesättigt sein, wobei aber für die Mischung die Bruttozusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{27}$ maßgebend zu sein scheint.

Vergleicht man die Forschungsergebnisse über das Urushiol mit den Befunden über Lubanolbenzoat und Guajacresinol, so ist eine gewisse Analogie unverkennbar, indem in allen diesen Fällen Brenzkatechinderivate mit ungesättigter Seitengruppe nachweisbar waren, so daß sehr wahrscheinlich einer solchen Kombination auch noch in anderen Fällen Beachtung zu schenken sein wird.

B. Künstliche Harze.

Die Uebersicht über die natürlichen Harze zeigt deutlich, daß die Möglichkeit irgend welcher aussichtsvollen oder gar technisch in Betracht kommenden Synthesen vorläufig noch in weiter Ferne liegt. Bei der besonderen Natur des harzigen Zustandes, für dessen Zustandekommen mindestens keine engbegrenzten chemischen Voraussetzungen gegeben sind, erwies es sich allerdings glücklicherweise auch als unnötig, zunächst erst einmal die hinreichende Erforschung der von der Natur direkt gebotenen Produkte abwarten zu müssen. Es war vielmehr durchaus möglich, besondere Wege einschlagen zu können, die im übrigen nicht nur „Harzersatz“ geliefert haben, sondern weit darüber hinausgehende Effekte ermöglichen, für deren Zustandekommen selbst die edelsten Naturharze ungeeignet sind.

Die Möglichkeiten, künstliche Harze zu erhalten, sind außerordentlich zahlreich, da sich überaus viele Reaktionen in solcher Weise beeinflussen lassen, daß nicht kristallisierende, amorphe, also „harzartige“ Produkte gebildet werden. Technisch brauchbare künstliche Harze lassen sich indes doch nur unter Zugrundelegung einiger weniger Verfahren gewinnen, da Qualitäts- und besonders auch Preisfragen, die gleichzeitig Beschaffbarkeit der erforderlichen Rohstoffe und rationelle Durchführbarkeit der Verharzungsprozesse mit einschließen, unter den fast viel zu vielen Möglichkeiten eine scharfe Auslese bewirken.

Die verfügbaren Methoden lassen sich prinzipiell in zwei Grundverfahren einteilen, nämlich

- a) Polymerisationen und
- b) Kondensationen.

Eine scharfe Trennung ist indessen nicht möglich, indem häufig beide Vorgänge neben- und nacheinander ablaufen.

Der harzige Zustand mancher künstlichen Produkte dürfte auf Bildung fester Lösungen zurückzuführen sein. Sowohl bei Polymerisationen, wie auch bei Kondensationen ist nämlich die Zahl der Reaktionsmöglichkeiten vielfach eine so große, daß Entstehung eines komplizierten Gemisches einander ähnlicher Substanzen nicht überrascht, ebenso wenig aber auch die gegenseitige Verhinderung des Übergangs in einen kristallinen Zu-

⁴⁹⁾ Chem. Umschau 29, 135 [1922]; Wiss. Veröff. Siemens Konz., I, 3, 178 [1922]; B. 55, 3837 [1922].

⁵⁰⁾ Harries u. Nagel, Wiss. Veröff. Siemens Konz., III, (2), [1924]; Zentr. 1924, II, 1187.

⁵¹⁾ Koll.-Ztschr. 33, 181 [1923]; B. 56, 1048 [1923]; Wiss. Veröff. Siemens Konz., III, 248, 253 [1923]; Z. ang. Ch. 37, 117 [1924]; D. R. P. 421 337 (Siemens u. Halske A.-G.).

⁵²⁾ Harze, S. 856; Arch. Pharm. 243, 504 [1905].

⁵³⁾ B. 40, 4392 [1907]; 42, 1419, 3664 [1909]; 45, 2727 [1912]; 46, 4080 [1913]; 48, 1593, 1606 [1915]; 53, 1907 [1920]; 55, 172, 191 [1922].

stand. Daneben sind aber andere künstliche Harze unbedingt kolloidaler Natur, was dann, sofern man die Umwandlung aus dem primären Zustand einer festen Lösung in den sekundären des Kolloids nach Belieben bewirken kann, vielfach von besonderer technischer Bedeutung ist.

Für den Eintritt einer

verharzenden Polymerisation

müssen natürlich entsprechende Vorbedingungen gegeben sein. Nach Herzog und Kreidl⁵⁵⁾ trifft dies dann zu, wenn sogenannte „resinophore Gruppen“ anwesend sind. Als solche werden insbesondere aufgezählt:



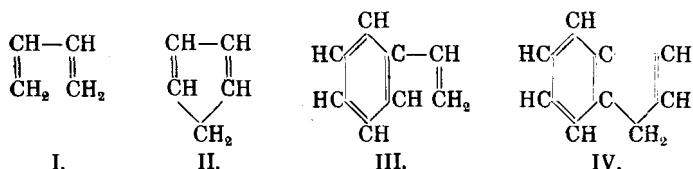
wie z. B. in $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$, Benzylidenacetone, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{CH}_2$, Anhydroformaldehydanilin, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_3)$, Acroleinmethylamin, $\text{RN}=\text{C}=\text{NR}'$, Carbodiarylimiden, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, Butadien, usw.

Man erkennt, daß zwar nicht gerade eine Konjugation im Sinne Thieles gegeben sein muß, daß aber ein Zusammenwirken mehrerer sich gegenseitig unterstützender Effekte unerlässlich ist.

Eibner⁵⁶⁾ hat mit Recht darauf hingewiesen, daß man im Sinne der Ausführungen von Herzog und Kreidl den Begriff „Harz“ nicht nur auf die festen und spröden Stoffe anwenden sollte, sondern u. a. auch für die Erhärtungsprodukte des Japanlacks, die Filme fetter Öle, die kautschukartigen Produkte aus Butadienen usw. Für Japanlack und trocknende fette Öle ist die Parallele hinsichtlich der zur Erhärtung bzw. „Verharzung“ führenden Prozesse unverkennbar: in beiden Fällen müssen die allein nicht hinreichend wirksamen Kohlenstoffdoppelbindungen erst durch Sauerstoffeinwirkung (Peroxybildung, Umwandlung in Keto-oxy-Produkte) „resinogen“ gemacht werden. Hierbei ist es natürlich prinzipiell bedeutungslos, daß dies in einem Fall unter Mitwirkung eines Enzyms, im andern von metallischen Katalysatoren geschieht.

Es mag gleich an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, welche große Rolle bei Polymerisationen der Sauerstoff bzw. autoxydative Vorgänge spielen. Es ist natürlich gegebenenfalls durchaus möglich, auch unter Ausschaltung derartiger Oxydationen zum Ziele zu kommen. Sofern aber nicht besondere Maßnahmen getroffen werden, um solches zu sichern, muß immer mit einer mehr oder weniger weitgehenden Mitwirkung oxydativer Prozesse gerechnet werden. Gerade die am leichtesten polymerisierbaren Substanzen, z. B. Cyclopentadien, Inden usw. sind sämtlich außerordentlich sauerstoffempfindlich.

Da Japanlack anerkanntermaßen ein „Harz“ darstellt, liegt angesichts der absoluten Gleichartigkeit der Bildung von Filmen trocknender Öle kein Grund vor, solche Filme nicht auch den Harzen zuzuzählen. Daß analoges indes auch für die Kautschuke gilt, zeigt die Tatsache der Existenz einer geschlossenen Reihe von Butadien (I) über Cyclopentadien (II), Styrol (III) zum Inden (IV):



Inden ist Grundlage echter Harze, wie seine Anteilnahme an der Bildung der technischen Cumaronharze (s. u.) beweist. Styrol gibt, wie insbesondere Stobbe

und Posnjak⁵⁷⁾ gezeigt haben, neben je einem flüssigen und einem festen dimeren Produkt auch ein hochpolymerisiertes und kolloidales, festes Metastyrol, welches sich mit allen äußeren Erscheinungen (z. B. Aufquellen) echter Harze (z. B. der Kopale) löst. Cyclopentadien sodann gleicht dem Inden in so weitgehendem Maße, daß Kraemer und Spilker⁵⁸⁾ es direkt als das „Inden der Fettreihe“ bezeichnet haben. Bemerkt sei, daß alle diese Stoffe weitgehende Neigung zur Autoxydation besitzen, was auch für Butadienkohlenwasserstoffe gilt.

Technische Ausnutzung hat die verharzende Polymerisation insbesondere für das in der zwischen 160 und etwa 185° siedenden Rohbenzolfraction (Soventnaphtha II) vorhandene Gemisch polymerisierbarer Substanzen gefunden. Nach den Untersuchungen von Kraemer und Spilker handelt es sich dabei vornehmlich um Cumaron (V) und Inden, weiterhin aber auch um Styrolprodukte und Cyclopentadien. Das erhältliche Produkt ist als Cumaronharz bekannt. Die Beschaffenheit des technischen Produktes, dessen Verwendbarkeit als Ersatz für Kolophonium bereits Kraemer und Spilker⁵⁹⁾ erkannten, unterliegt bei Außerachtlassung entsprechender Vorsichtsmaßnahmen weitgehenden Schwankungen, die anfänglich viele Mißstände bei der praktischen Verwendung ergeben haben. Erst durch sehr eingehendes Studium der notwendigen Kautelen ist es nach und nach gelungen, aus einem bloßen Abfallprodukt der Naphthareinigung ein vollwertiges Kunstharz zu schaffen⁶⁰⁾.

Was speziell das Verhalten des Cumarons und Indens gegenüber Schwefelsäure angeht, so ist zu beachten, daß ersteres bei hinreichender Konzentration der Säure (ca. 80% Säurehydrat) ein Tetracumaron (Paracumaron) gibt, welches indes, je nach der eingehaltenen Temperatur, in verschiedenen Modifikationen auftreten kann. So erhielten Kraemer und Spilker ein bei etwa 107–108° schmelzendes Produkt, während Störmer⁶¹⁾ bei –18° ein Harz von der gleichen elementaren Zusammensetzung und gleichem Molekulargewicht gewann, welches aber weit höher, nämlich bei 230–240° schmolz. Inden polymerisiert sich schon bei geringeren Säurekonzentrationen. Dabei kann außerdem hier Bildung von erheblich höher molekularen Komplexen beobachtet werden, indem z. B. Stobbe und Färber⁶²⁾ Molekulargewichte zwischen 1850 und 2500 feststellten, was Meta-Indenen von 16 bis 22facher Polymerisationsstufe entspricht. Für die wechselnde Beschaffenheit des technischen Harzes und gleichzeitig gewisse unliebsame Eigenschaften desselben ist ebenfalls in erster Linie das Inden verantwortlich zu machen. So erfährt es leichte Sulfonierung und veranlaßt weiterhin durch seine Sauerstoffempfindlichkeit⁶³⁾ ein Vergilben der Cumaronharzfilme. Durch Anwendung einer passenden Säurekonzentration, schnelles Abziehen der Säure von der Naphtha, sorgfältiges Fraktionieren der Rohnaphtha (keine unter 160° siedenden Bestandteile — Styrole —, keine über etwa 183° siedenden Produkte — Teeröle), gegebenenfalls besondere Abscheidung des Cumarons und Indens und Trennung beider durch fraktionierte Destillation zwecks gesonderter Verarbeitung, Anwendung salzartiger Polymerisationsmittel an Stelle der

⁵⁷⁾ Ann. 371, 259 [1909]; 409, 1 [1915].

⁵⁸⁾ B. 29, 552 [1896].

⁵⁹⁾ B. 23, 78, 84, 3169, 3269 [1890]; 29, 552, [1896]; 33, 2257 [1900]; 34, 1887 [1901]; 36, 645 [1903].

⁶⁰⁾ Vgl. Marcusson, Ch.-Ztg. 43, 93, 109, 122 [1919] Koch, Farbe und Lack, 1925, 579.

⁶¹⁾ Ann. 312, 264 [1900].

⁶²⁾ B. 57, 1848 [1924].

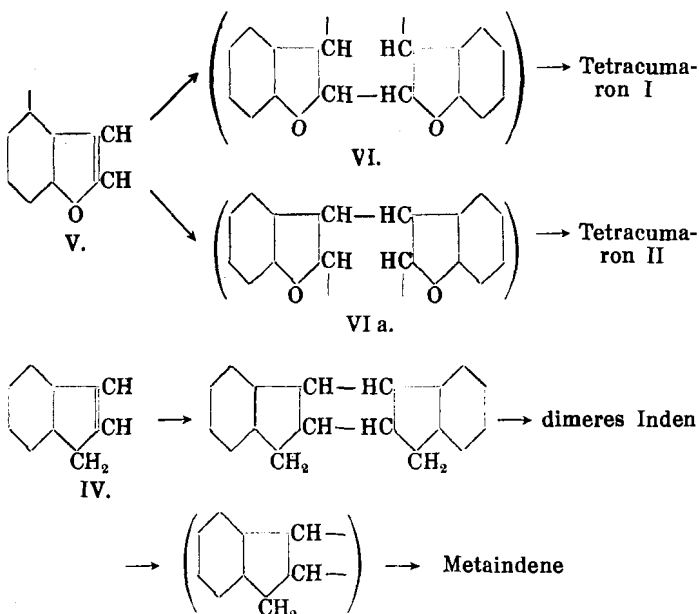
⁶³⁾ Weger u. Billmann, B. 36, 640 [1903]; Ciamician und Silber, B. 46, 417 [1913].

⁵⁵⁾ Österr. Ch.-Ztg. 24, 76 [1921]; Z. ang. Ch. 35, 465, 641 [1922]; 36, 471 [1923]; Ch.-Ztg. 49, 119 [1925].

⁵⁶⁾ Z. ang. Ch. 36, 33 [1923].

Schwefelsäure (vornehmlich Aluminiumchlorid usw.), gelingt es indes, Harze zu erhalten, die nicht nur hohe (über 100°) liegende Schmelzpunkte haben, sondern auch relativ lichtbeständig sind. Bei der durchaus nicht geringen Menge Cumaronharz, die aus deutschen Teeren gewonnen werden kann (Produktion 1917: ca. 10–11 000 t), bedeuten alle Verfahren, bei denen einwandfreie Produkte erhalten werden, eine nicht zu unterschätzende Möglichkeit für den wenigstens teilweisen Ersatz ausländischer Fichtenharze. Hierbei kommt als günstiges Moment hinzu, daß die Löslichkeitsverhältnisse, insbesondere auch die Verbindungsmöglichkeit mit fettem Öl, die für solchen Ersatz notwendigen technischen Voraussetzungen geben.

Ueber die bei der Polymerisation des Cumarons und Indens eintretenden Vorgänge herrscht keine eindeutige Meinung⁶⁴). Möglicherweise lagern sich zunächst zwei Moleküle Cumaron in der aus dem Schema ersichtlichen Weise zusammen, wobei in der zunächst anzunehmenden Kombination VI zwei freie Haftstellen bleiben, die sich mit denen eines zweiten gleichen Doppelmoleküls zu der normalerweise entstehenden tetramolekularen Verbindung (Paracumaron) vereinigen mögen. Hierbei sind insofern verschiedene Möglichkeiten gegeben, als die Zwischenverbindung VI auch u. a. gemäß VIa gebildet werden könnte, so daß mindestens zwei verschiedene Tetracumarone (entsprechend den Harzen von Kraemer und Spilker bzw. Störmer) ohne weiteres denkbar sind. Beim Inden, wo die besonders leichte Bildung hochmolekularer Produkte viel mehr in Erscheinung tritt, als beim Cumaron, mögen die Verhältnisse infolge des Wegfalls der Sauerstoffbeeinflussung insofern günstiger liegen, als die Voraussetzungen für eine Zusammenlagerung zu größeren Ringen (ähnlich wie bei den Butadienen) gegeben sein mögen.



Die schon vorhin erwähnte Polymerisationsfähigkeit des Styrols ist eine allgemeine Eigentümlichkeit der Komplexe $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$, worin X eine negative Gruppierung darstellt. Bei Styrol ist dies die Phenylgruppe, bei Vinylanisol⁶⁵) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$, der Anisylrest. Man trifft aber auch aliphatische Kombinationen an, welche die Vinylgruppe zu erregen vermögen, so unter anderen den Chloressigsäurerest, wie er im Chloressigsäure-vinylester,

⁶⁴) Die von Eibner (Z. ang. Ch. 36, 35 [1923]) angegebene tautomere Dicumaronformel beruht offensichtlich auf einem Irrtum.

⁶⁵) Stobbe u. Toepfer, B. 57, 484 [1924].

$\text{CH}_2\text{ClCO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$, vorliegt. Tatsächlich lassen sich solche Substanzen schon durch Belichtung zu festen Produkten („Mowilith“) polymerisieren, die als Ersatz für natürliche Harze und für Kunstmassen brauchbar sind⁶⁶). Die löslichen Produkte dieser Art waren unter anderen für Lackzwecke durchaus geeignet, scheinen aber der übermächtigen Konkurrenz der Celluloseester erlegen zu sein.

Was die zur Harzbildung führenden Kondensationen angeht, so ist deren Ausführbarkeit außerordentlich mannigfaltig. Voraussetzung ist die Möglichkeit eines Reaktionsablaufs, bei dem sich stets neue Verkettungen ergeben oder zahlreiche Isomere gebildet werden.

Zu den bekanntesten Reaktionen solcher Art gehört die Verharzung aliphatischer Aldehyde, wie Acetaldehyd, Crotonaldehyd, Acrylaldehyd usw. unter dem Einfluß von Alkalien. Derartige Produkte, die inzwischen sehr erheblich verbessert worden sind, haben infolge Entwicklung der Carbidindustrie und der damit verbundenen Verbilligung des Acetaldehyds in den letzten Jahren eine erhöhte Bedeutung erlangt. So ist z. B. der sogenannte „Wackerschellack“ ein solches Aldehydharz.

Beim Mechanismus der Verharzungsvorgänge dürfte wohl die Entstehung aromatischer Komplexe ziemlich sicher sein. Dies ergibt sich vor allem aus der Tatsache, daß Ciamician⁶⁷) bei der Zinkstaubdestillation ausschließlich aromatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Aethylbenzol, m- und p-Aethyltoluol, Aethylnaphthalin) erhielt, während bei der Oxydation unter anderem Isophthalsäure gebildet wurde.

Von ganz besonderer Mannigfaltigkeit sind indessen die zwischen Phenolkörpern und Aldehyden stattfindenden Umsetzungen, welche die Grundlage für die Erzeugung der sogenannten Phenol-Aldehyd-Kondensationsprodukte bilden, die als künstliche Harze eine ganz besondere Rolle spielen.

Hinsichtlich der Wahl der Phenolkörper und der Aldehyde herrscht weiteste Freiheit; dabei können die Aldehyde auch durch Ketone und sogar gechlorte Kohlenwasserstoffe vertreten werden. Weiterhin bestehen bezüglich des Ansatzverhältnisses gewisse Variationsmöglichkeiten. Endlich kann man mit den verschiedensten Kontaktmitteln arbeiten, wobei lediglich zwischen solchen saurer und basischer Art zu unterscheiden ist.

Ueber die im Einzelfall tatsächlich eintretenden Reaktionen kann man sich zwar keine absoluten, aber doch immerhin ungefähre Vorstellungen schaffen, wobei insbesondere die Arbeiten von Baeyer⁶⁸), Michael⁶⁹), Claisen⁷⁰), Claus und Trainer⁷¹), Caro⁷²), Kahl⁷³), Störmer und Behn⁷⁴), Coster van Voorhout⁷⁵), Traubenberg⁷⁶) usw. Anhaltspunkte für die in Gegenwart saurer Kontaktmittel stattfindenden Umsetzungen geben. Und zwar wird unter Zugrundelegung eines Verhältnisses von 1 Mol Aldehyd auf 2 Mol Phenolkörper sehr wahrscheinlich zunächst ein

⁶⁶) D. R. P. 271 381, 281 287/88, 281 877, 290 544, 291 299, 313 696.

⁶⁷) Monatsh. 1, 199 [1880].

⁶⁸) B. 5, 25, 280, 1094 [1872]; 12, 645 [1879]; s. a. Jaeger, B. 7, 1197 [1874]; ter Meer, B. 7, 1200 [1874]; Fabinyi, B. 11, 283 [1878]; Steiner, B. 11, 287 [1878].

⁶⁹) B. 17 R, 20 [1884]; 19, 1388 [1886].

⁷⁰) B. 19, 3316 [1886]; Ann. 237, 261 [1887].

⁷¹) B. 19, 3009 [1886].

⁷²) B. 25, 947 [1892].

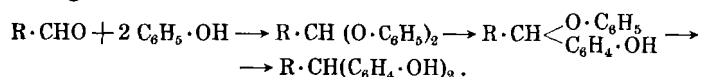
⁷³) B. 31, 143 [1898].

⁷⁴) B. 34, 2455 [1901].

⁷⁵) Zentr. 1920, II, 340.

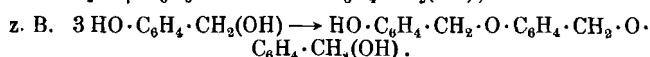
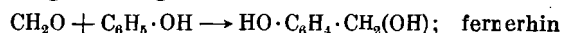
⁷⁶) Z. ang. Ch. 36, 315 [1923].

Acetal gebildet werden, das sich dann über ein Halb-acetal⁷⁷⁾ zu einer Dioxydiphenylmethanverbindung umlagert:



Solche Dioxydiphenylmethanderivate sind in zahlreichen Einzelfällen isoliert worden. Unter den bei der Harzbereitung eingehaltenen Bedingungen kommen aber die betreffenden Produkte nicht zur Kristallisation, zumal durch Bildung zahlreicher Isomere, unvollständiger Umlagerung der Acetale, partielle Spaltungen beim „Eindampfen“ der Reaktionsmasse⁷⁸⁾ usw. die denkbar besten Bedingungen für Ausbildung einer festen Lösung gegeben sind.

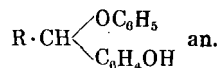
Arbeitet man speziell mit Formaldehyd, so bilden sich auch hier Dioxydiphenylmethanverbindungen⁷⁹⁾, sofern das vorerwähnte Ansatzverhältnis gewahrt bleibt. Benutzt man indes je 1 Mol der Komponenten, so besteht die Möglichkeit für Entstehung von Phenolalkoholen, die aber unter dem Einfluß des sauren Kontaktmittels sofort durch innere Anhydrierung „verharzen“, also wahrscheinlich eine feste Lösung zwischen den verschiedensten Anhydrierungsstufen geben:



Tatsächlich hat Baekeland⁸⁰⁾ unter den Produkten der sauren Kondensation zwischen Formaldehyd und Phenol Oxybenzylalkohol nachweisen können.

Die durch Anhydrierung der Phenolalkohole entstehenden harzartigen Substanzen sind schon seit langer Zeit aus in anderer Weise, z. B. aus Saligenin, erhaltenen Phenolalkoholen dargestellt worden und führen die Bezeichnung „Saliretine“⁸¹⁾. Mit den durch Umsetzung von 1 Mol Formaldehyd und 2 Mol Phenol erhältlichen harzartigen Produkten dürften sie nicht identisch sein. Diese letzteren, welche technische Bedeutung haben, sind von Baekeland unter der Bezeichnung „Novolak“ zusammengefaßt worden⁸²⁾. Infolge weitgehender äußerer Analogie zum Schellack, die sich besonders auch hinsichtlich der Löslichkeitsverhältnisse offenbart (Löslichkeit in Alkohol, Unlöslichkeit in Kohlenwasserstoffen), sind solche Novolake als „Schellackersatzprodukte“ unter verschiedenen Namen (Laccain, Novolak, Abalak, Sibolit, Albertol, Metakalin, Issolin, Bucheronium)⁸³⁾ eingeführt worden und teilweise noch heute in Anwendung.

Ein gemeinsames Kennzeichen der „Novolake“ ist ihre Unempfindlichkeit gegen Wärme. Man kann diese Produkte wiederholt auf höhere Temperaturen erhitzen bzw. umschmelzen, ohne daß sie ihre ursprüngliche Löslichkeit verlieren. Behandelt man sie indes mit Formaldehyd, so erfolgt eine Umsetzung, bei der unlösliche Produkte entstehen. Baekeland und Bender nehmen dabei an, daß gemäß



⁷⁷⁾ Vgl. Dianin, B. 25 R, 334 [1892].

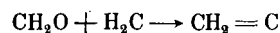
⁷⁸⁾ Vgl. insbesondere Coster van Voorhout (l. c.) und Trautenberg (l. c.).

⁷⁹⁾ Ch.-Ztg. 36, 1246 [1912].

⁸¹⁾ Vgl. Piria, Ann. 56, 37 [1845]; Meyer-Jacobson, Lehrbuch, II, 1, 468.

⁸²⁾ Ch.-Ztg. 33, 858 [1909].

⁸³⁾ Vgl. Ullmann, Enzyklopädie, VII, Artikel „Kunstharze“.



ein Methylen-Dioxydiphenylmethanderivat oder dessen Halbacetal gebildet wird⁸⁴⁾, das sich dann polymerisiert. Diese Annahme hat infolge der Besetzung der Doppelbindung mit negativen Gruppen unzweifelhaft sehr viel für sich, indem ohne weiteres der Gruppierung $\text{CH}_2 = \text{CX}_2$, worin X eine negative Gruppe darstellt, im Sinne von Herzog und Kreidl „resinophore“ Eigenschaften zukommen werden.

Kombiniert man Aldehyde R.CHO mit Phenolkörpern in Gegenwart von basischen Kondensationsmitteln, so bilden sich auch hier Dioxydiphenylmethanderivate. Benutzt man indes Formaldehyd, so entstehen gemäß den Feststellungen von Lederer⁸⁵⁾ und Manasse⁸⁶⁾ Phenolalkohole. Das Ansatzverhältnis beträgt hierbei zweckmäßig 1 : 1; ein mäßiger Überschuß an Phenol beeinträchtigt aber den prinzipiellen Reaktionsverlauf nicht.

Auch diese Reaktion kann zur Erzeugung harzartiger Kondensationsprodukte benutzt werden. Die Phenolalkohole bleiben hierbei zunächst teilweise noch intakt, lagern sich indes teilweise auch mit Phenol zu Phenolalkoholen vom Dioxydiphenylmethantyp zusammen⁸⁷⁾:



Diese Reaktion kann natürlich gerade so, wie die innere Anhydrierung der Phenolalkohole selbst (Saliretinbildung), auf drei und noch mehr Moleküle übergreifen.

Es sind also auch in diesem Falle zahlreiche Möglichkeiten für den Reaktionsablauf gegeben, wobei außerdem noch Isomere in stets wachsender Anzahl gebildet werden können. Deshalb kann es nicht überraschen, wenn das anfallende Produkt nicht kristallisiert, sondern harzartige Beschaffenheit zeigt, die eben sehr wahrscheinlich der Ausbildung einer festen Lösung zuzuschreiben sein wird.

Es zeigt sich nun, daß solcher Art erhaltene Produkte die für Novolake eigentümliche Hitzebeständigkeit nicht aufweisen. Vielmehr erfahren diese aus Phenolalkoholen aufgebauten und im basischen Prozeß gewonnenen Harze bei Erhitzung eine mehr oder weniger schnelle Umwandlung in unschmelzbare und in der Hitze auch nicht mehr erweichende Substanzen; gleichzeitig mit diesem Umwandlungsprozeß verliert sich auch die ursprünglich vorhandene Löslichkeit.

Man hat hier also einen Fall, der auffallend an die „Reifungs“erscheinungen bei natürlichen Harzen erinnert, wobei ja ebenfalls Einbußen hinsichtlich der Löslichkeit Regel sind^{87a)}. Auch die bei natürlichen Harzen zu beobachtende Verbesserung der mechanischen Eigenschaften finden sich bei den umgewandelten künstlichen Produkten wieder, und zwar in einer Vollkommenheit, wie sie selbst auch nicht annähernd bei Naturharzen erreicht wird.

Die durch Hitze umwandelbaren Phenol-Formaldehydharze, die also in einem auffälligen Gegensatz zu den „Novolaken“ stehen, führen gleichfalls allgemeine Klassenbezeichnungen. Und zwar nennt man die löslichen und schmelzbaren primären Produkte „Resole“⁸⁸⁾, „Anfangskondensationsprodukte“⁸⁹⁾ oder „Bakelit A“⁹⁰⁾,

⁸⁴⁾ Kunststoffe 1925, 135, 175, 216; Ind. and Engin. Chem. 17, 225 [1925]; C. 1925, I, 2729.

⁸⁵⁾ J. prakt. Ch. 50, 223 [1894].

⁸⁶⁾ B. 27, 2409 [1894]; s. a. D. R. P. 85 588 (Bayer).

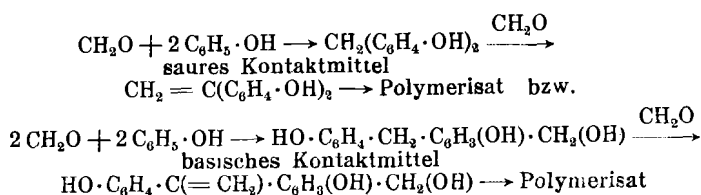
⁸⁷⁾ Raschig, Z. ang. Ch. 25, 1245 [1912].

^{87a)} Eibner, Z. ang. Ch. 36, 33 [1923].

⁸⁸⁾ Betr. der Bezeichnungen „Resol“ und „Resit“, vgl. Lebach, Z. ang. Ch. 22, 1598 [1909].

⁸⁹⁾ Baekeland, E. P. 1921/08; amer. P. 942 809.

⁹⁰⁾ Baekeland, Ch.-Ztg. 33, 317, 326, 347, 358 [1909]; 36, 1245 [1912]. Die Bezeichnung „Bakelit“ ist geschützt.

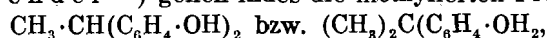


für prinzipiell verschieden zu halten, um so weniger, als die Überführung eines Novolaks in Resit sowohl in Anwesenheit von Säure, als auch Base möglich ist.

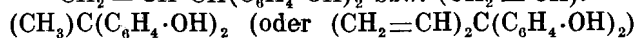
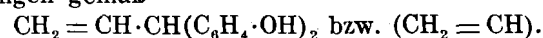
Die Feststellung, daß nur mit einem Formaldehyd-überschuß beste, d. h. maximal resistente Resite erhalten werden können, würde auch durch solche Formulierungen verständlich gemacht werden. Denn beim basischen Resit müßte ja sonst ein erheblicher Anteil der zur Ausbildung der verharzungs- bzw. polymerisationsfähigen Komplexe erforderlichen Formaldehydmenge aus dem primär angenommenen Dioxydiphenylmethanol durch Wiederabspaltung der Alkoholgruppe verfügbar gemacht werden. Wenn auch eine solche Reaktion tatsächlich eintritt⁹⁹⁾, so erfolgt sie doch keineswegs leicht, weshalb frei verfügbarer Formaldehyd entschieden bevorzugt werden muß.

Die Alkaliunlöslichkeit kann durch Übergang der Phenolkomplexe in die tautomeren Nebenformen im Sinne von Wohl und deren Festlegung durch Polymerisationen erklärt werden. Möglicherweise ist aber auch mit partieller Acetalisierung¹⁰⁰⁾ bzw. einem Verschuß ursprünglich freier Phenolhydroxyle durch Formaldehyd zu rechnen, was nicht nur die günstige Wirkung eines Überschusses an diesem weiterhin verdeutlichte, sondern gleichzeitig auch zu neuen Verkettungen Veranlassung geben würde.

Die Tatsache, daß nicht nur mit Formaldehyd, sondern auch mit Acetaldehyd bzw. Aceton bzw. Mischungen von Acetaldehyd bzw. Aceton und Formaldehyd resitartige Komplexe erhältlich sind, kann durch die älteren Auslegungen nicht erklärt werden. Nach Baekeland und Bender¹⁰¹⁾ gehen indes die methylierten Produkte



die man durch Umsetzung von Acetaldehyd bzw. Aceton mit Phenol erhalten kann, durch Formaldehyd in Verbindungen gemäß



über, denen ähnliche Polymerisationsfähigkeit zuzuschreiben sein dürfte, wie den Vinylestern, z. B. dem der Chloressigsäure.

Damit aber wäre die Grundlage für eine einheitliche Betrachtungsweise der Resitbildung im weitesten Umfang gegeben, und zwar in einer Form, welche ohne jede Schwierigkeit über die im Sonderfall vorliegenden speziellen Verhältnisse Rechenschaft zu geben erlaubte.

Die lacktechnische Verwendbarkeit der Phenol-Aldehyd-Kondensationsprodukte litt lange Zeit unter dem Nachteil, daß man nur in Spiritus lösliche Harze kannte, die sich weder mit Benzol, noch aber mit fettem Öl kombinieren ließen. Abhilfe ist auf verschiedene Weise möglich gewesen. So hat man insbesondere die Kondensation in Anwesenheit von Naturharzen vorgenommen, die dann als Lösungsvermittler für das Phenol-Aldehydharz einerseits, Benzol bzw. fettes Öl andererseits wirkten. Auch durch nachträgliches Verschmelzen von

Phenol-Aldehydharzen mit Naturharzen oder Cumaronharz, gegebenenfalls auch unter Mitverwendung von fettem Öl, hat man benzol- und öllösliche Produkte herzustellen gelernt. Solche sind als „Albertole“ im Handel.

Man kann aber auch ohne Naturharze zum Ziele kommen, wenn man geeignete Aldehyde, z. B. Acetaldehyd, Benzaldehyd usw., benutzt. Auch auf dieser Basis werden lacktechnisch allseitig verwendungsfähige Produkte hergestellt.

Es ist überhaupt infolge der gerade auf dem Gebiet der Phenol-Aldehydkondensationen im Laufe der Jahre geleistete Arbeit, über die eine gewaltige Patentliteratur Aufschluß gibt, möglich gewesen, fast alle Sonderwünsche nach und nach befriedigen zu können, so daß gerade diese Klasse von Harzprodukten eine besondere Zukunft haben wird.

Die zur Harzerzeugung geeigneten Kondensationen sind mit Erwähnung der Acetaldehydharze und der Phenol-Aldehyd-Kondensationsprodukte noch bei weitem nicht erschöpft. Es gibt vielmehr eine Unzahl von Reaktionen, die im Laufe der Jahre herangezogen sind, wenn gleich auch bislang nur die eine oder andere eine gewisse technische Bedeutung erlangt hat, was aber in vielleicht naher Zukunft grundlegende Änderung erfahren mag. Um wenigstens einen ungefähren Überblick zu geben, seien wahllos einige der in Patentschriften der letzten Jahre niedergelegten Möglichkeiten angedeutet. So kann man harzartige Produkte unter anderen erzielen durch Umsetzung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Formaldehyd oder Benzaldehyd, primärer Amine mit Aldehyden oder Schwefel, von Naphthalin mit Oxalsäure, von Terpenkohlenwasserstoffen mit Phenolen, mehrwertiger aliphatischer Säuren plus mehrwertiger aromatischer Säuren plus mehrwertiger aliphatischer Alkohole, Phenolen mit Kohlehydraten, Aldehyd- oder Ketocarbonsäuren mit Phenolen, Sulfamiden mit Formaldehyd usw.

Besonderes Interesse bietet die Kondensation von Harnstoff mit Formaldehyd. Hierbei bilden sich zunächst lösliche, späterhin unlösliche Produkte, die man durch geeignete Reaktionsführung in glasartigen, völlig durchsichtigen, harten aber mechanisch bearbeitbaren Modifikationen erhalten kann, die als „Pollopas“ [Pollak und Ripper¹⁰²⁾] bezeichnet werden.

Die Deutung der stattfindenden chemischen Umsetzungen ist nur annäherungsweise möglich. Primär muß es jedenfalls zur Entstehung besonders leicht polymerisierbarer Komplexe kommen, da nämlich schon in Anwesenheit von viel Wasser typisch kolloidale Umwandlungen (Gelatinierung, Synaerese) eintreten. Möglicherweise stellt der (unbeständige) Monomethylenharnstoff, $\text{O} = \text{C}(\text{NH}_2) - \text{N} = \text{CH}_2$ bzw. $\text{HN} = \text{C}(\text{OH}) - \text{N} = \text{CH}_2$, einen geeigneten Ausgangskörper dar, zumal unverkennbare Strukturanalogie zum Butadien vorhanden ist. Für die Bildung des Endproduktes scheint nach M. van Laer¹⁰³⁾ das Verhältnis 5 Mol Harnstoff auf 7 Mol Formaldehyd bevorzugt zu sein, woraus auf teilweise Ausbildung verketteter Methylenharnstoffe zu schließen wäre. Für den Mechanismus der Polymerisierung selbst fehlt es an Vorstellungen; die van Laerschen cyclischen Formeln dürften wenigstens dem Verhalten der Endprodukte kaum gerecht werden.

Jedenfalls bietet also die Chemie der künstlichen Harze trotz anscheinender Einfachheit der Ausgangsmaterialien keineswegs leicht lösbare Probleme. [A.9.]

¹⁰²⁾ Ch. Ztg. 48, 569, 582 [1924]; daselbst auch die frühere Literatur und technische Einzelheiten.

¹⁰³⁾ C. 1923, I, 901.

⁹⁹⁾ Vgl. Raschig, Z. ang. Ch. 25, 1946 [1912].

¹⁰⁰⁾ Baekeland u. Bender, C. 1925, I, 2730, nehmen vorwiegend halbacetalisierte Produkte an. Über die Beständigkeit der Phenolacetale gegen Alkalien, vgl. Claus u. Traiener, B. 19, 3010 [1886].

¹⁰¹⁾ Kunststoffe 1925, 216.