

1. Ossian Aschan: Über die Kolophensäuren. Antwort an Hrn. W. Fahrion, sowie Ergänzung.

[Aus dem Chem. Laboratorium d. Universität Helsingfors.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1921.)

Im Heft Nr. 8 dieser »Berichte« (54, 1944) äußert sich W. Fahrion dahin, daß die von mir vor kurzem beschriebenen Kolophensäuren¹⁾, die ich in verschiedenen Kolophonumsorten des Handels, sowie als Begleiter der von mir entdeckten Pinabietinsäure²⁾ aus der Seife der Sulfat-cellulose-Ablauge aufgefunden habe, mit den sogenannten »Oxy-abietinsäuren« identisch seien, denen er die Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_4$ bzw. $C_{20}H_{30}O_6$ beigelegt und als untrennbares Gemenge aus an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit aufbewahrtem Kolophonimpulver abgeschieden hat³⁾.

Dieser Ansicht kann ich mich nicht anschließen. Wer sich die Mühe gibt, die genannten beiden Arbeiten durchzulesen, wird sofort finden, daß jede von beiden einen ganz verschiedenen Zweck verfolgt, der zugleich dem gewonnenen Material sein ungleiches Gepräge erteilt. Die Arbeit von Fahrion hatte zum Gegenstand das Studium der Autoxydation des festen Kolophoniums in fein verteilter Form. Ihm lag viel daran, Belege für seine früher⁴⁾ ausgesprochene Meinung über den Verlauf der Autoxydation unter Bildung von peroxyd-artigen Stoffen zu liefern, während weniger Gewicht auf die Isolierung dieser Stoffe bzw. der genannten, als sekundäre Reaktionsprodukte angesprochenen Oxy-abietinsäuren bzw. auf die Reinigung und Charakterisierung gelegt wurde. Bei der Nichteinheitlichkeit des Kolophoniums, das neben relativ viel ungesättigten Neutralkörpern von unbestimmter Zusammensetzung beträchtliche und wahrscheinlich überwiegende Mengen von anderen Harzsäuren⁵⁾ als der diäthylensischen Pinabietinsäure enthält, erscheint es fast unmöglich, daß ein-

¹⁾ B. 54, 867 [1921]. ²⁾ A. 424, 117 [1921].

³⁾ Z. Ang. 20, 356 [1907].

⁴⁾ Ebenda 17, 238 [1904]; vgl. auch Tschirch und Studer, Ar. 24, 495 [1904].

⁵⁾ Vergl. Klason und Köhler, Ark. f. Kemi usw. (Stockholm) 2, Nr. 3 [1905].

heitliche Körper bei einem Additionsprozeß von Luft-Sauerstoff entstehen könnten. Mir scheint, daß die Bezeichnung »oxydiertes Kolophonium« viel richtiger wäre als der Name »Oxy-abietinsäuren« für das Fahrionsche Produkt. Allenfalls stellen die sogen. »Oxy-abietinsäuren«, wie schon hervorgehoben, ein nicht getrenntes und wahrscheinlich auch nicht trennbares Gemenge von Körpern dar, dem die Kennzeichen wirklicher chemischer Verbindungen völlig abgehen.

Es sei fernerhin bemerkt, daß die in diesem Produkt wahrscheinlich in bedeutender Menge außerdem vorhandenen, nicht oxydierten Harzsäuren von Fahrion nicht entfernt worden sind. Auch aus diesem Grunde ist also seine Formelgebung willkürlich. Da die Analysen nicht auf ein einheitliches einfacheres Derivat einer Harzsäure stimmten, wurde angenommen, daß das Produkt ein Gemenge von 7 Teilen »Dioxy-abietinsäure« und 3 Teilen »Tetraoxy-abietinsäure« sei, worauf die berechneten Zahlen zufällig stimmten.

Unter diesen Umständen hatte ich keine Veranlassung, die Bezeichnung »Oxy-abietinsäuren« für die meinerseits isolierten Kolophensäuren anzunehmen, die offenbar eine neue Reihe organischer Substanzen darstellen. Dabei war bei mir nicht die Absicht vorhanden, den Wert der Arbeit von Fahrion zu verringern, der darin besteht, daß er die Oxydation des Kolophoniums durch den Luft-Sauerstoff von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zu betrachten suchte, wobei er den klassischen Richtlinien C. Englers über den Gang der Luftoxydation ungesättigter Körper folgte. Daß dies bei dem bunten Gemisch des käuflichen Kolophoniums zu einheitlichen Produkten führen würde, war aber von vornherein nicht zu erwarten.

Meine Arbeiten über die Kolophensäuren gingen in ganz anderer Richtung. Es gelang zunächst, einen sicheren Weg aufzufinden, diese sowohl in technischer, wie in manch anderer Hinsicht nicht unwichtigen Säuren von den Harzsäuren, deren Begleiter sie sind, zu trennen. Das Verfahren ging davon aus, daß die Natriumsalze der Kolophensäuren in Wasser bzw. Soda in der Kälte leicht löslich sind und von Kohlensäure nicht zerlegt werden, während die Natriumsalze der Harzsäuren ungelöst bleiben und beim Einleiten von Kohlendioxyd dissoziieren. Bei wiederholter Behandlung wurde eine scharfe Trennung der beiden Gruppen möglich, wie ich ausführlich in der zitierten Arbeit angegeben habe. Aus amerikanischem und finnländischem Kolophonium konnte eine Reihe von vier Kolophensäuren isoliert werden, die ungleichen Kohlenstoffgehalt haben und wahrscheinlich homolog nach der Formel $C_n H_{2n-10} O_4$ sind. Charakteristisch ist die gelb- bis dunkelbraune Farbe ihrer Alkalisalz-Lösungen in Wasser. Später habe ich die Kolophensäuren durch Anwendung von

Lösungsmitteln, wie Benzol und Petroläther, von begleitenden Säuren und — was ich entgegen einer Behauptung Fabrions bemerken möchte — außerdem auch von Neutralkörpern getrennt.

Bezüglich der künstlichen Darstellung einer der Kolophensäuren von der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_4$ aus der Pinabietinsäure verweise ich auf die frühere Untersuchung. Dabei wurde keine Bildung von Peroxyverbindungen beobachtet.

Da die Pinabietinsäure, bei der Formel $C_{20}H_{30}O_3$, nach ihrer in meinem Laboratorium von Hrn. Dr. A. J. Virtanen¹⁾ festgestellten Konstitution, nicht zwei Doppelbindungen, sondern eine Doppelbindung und einen Cyclopropan-Ring enthält, so wird auch hieraus ersichtlich, wie wenig zutreffend die von der diäthylenschen Abietinsäure hergeleitete Bezeichnung »Oxy-abietinsäuren« für die Kolophensäuren wäre. Daß die letzteren substantiell bzw. genetisch mit den von Fahrion erhaltenen Produkten identisch sind, ist also ausgeschlossen.

Nachtrag: Da ich für die nächste Zeit verhindert bin, mich mit den Kolophensäuren zu beschäftigen, möchte ich die Aufmerksamkeit der in der Harztechnik stehenden Herren Chemiker darauf richten, daß ich seit der letzten Publikation eine weitere technische Anwendung der Kolophensäuren gefunden habe. Sie scheinen nämlich ein vorzügliches Material für die Bereitung von Lacken darzustellen. Ihre äthyl- bzw. methylalkoholische Lösung gibt nach dem Trocknen eine feste Haut, die besonders schön auf poliertem Holz auftritt und an der Luft sehr hart wird. Ich denke, daß sich auch andere Harzsäuren als die Pinabietinsäure²⁾ in billiger Weise in Kolophensäuren überführen lassen werden, und zwar in Mengen, die ihre fabrikatorische Darstellung lohnend machen dürften.

¹⁾ A. 424, 150 [1921]. ²⁾ B. 54, 871 [1921].