

Zur Entwicklung des synthetischen Kautschuks in Deutschland.

Fritz Hofmann zum 70. Geburtstag.

(Eingeg. 27. Oktober 1936.)

Am 2. November vollendete *Fritz Hofmann*, Breslau, sein 70. Lebensjahr. Bereits gelegentlich seines 60. Geburtstages hat *H. Hörlein* in dieser Zeitschrift¹⁾ das gesamte Lebenswerk und die Persönlichkeit *Hofmanns* eingehend gewürdigt. Heute steht der synthetische Kautschuk, wie schon einmal während des Krieges, im Brennpunkt des Interesses. Ihm galt der Hauptteil der Lebensarbeit des Jubilars.

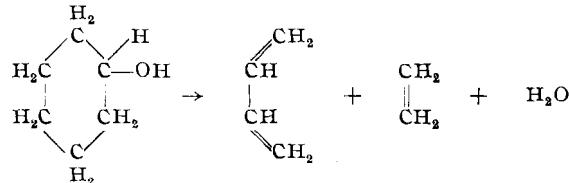
Bis *Hofmann* mit seinem ersten Mitarbeiter *Coutelle* im Sommer 1909 sein grundlegendes Patent über die Polymerisation von Isopren zu künstlichem Kautschuk anmelden konnte, waren schon langwierige und mühevolle Arbeiten vorausgegangen. Er begann damit Anfang des Jahres 1907 in den Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld unter der verständnisvollen und tatkräftigen Förderung von *C. Duisberg*. Es bestanden damals allerlei Hypothesen über die chemische Konstitution des Kautschukkolloides. Wohl hatte man bei der trockenen Destillation von Kautschuk (*Williams* 1860) in untergeordneter Menge Isopren gefunden. Die um die Jahrhundertwende einsetzenden Abbau-Arbeiten von *Harries* hatten auch gezeigt, daß sich die Isopentenylgruppe im Kautschukmolekül immer wiederholt; feinere Konstitutionsfragen, die Art der Verknüpfung der Pentenylgruppen, ob in offenen Ketten oder in Ringen, die Molekülgröße blieben jedoch durchaus offen.

Hofmann stellte sich zunächst die Aufgabe, brauchbare Darstellungsmethoden für Isopren (2-Methyl-butadien) zu finden. Diese Arbeiten blieben jedoch nicht auf diesen Kohlenwasserstoff beschränkt, sie wurden auch sofort auf den dem Isopren zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff Butadien-(1,3) (Erythren) und auf andere substituierte Butadiene, vor allem auf das 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3) ausgedehnt. In der Hauptsache gingen sie von der Kohle, sei es dem Teer oder von dem aus Carbid erhältlichen Acetylen aus. In der Literatur war wohl eine Reihe von Darstellungsmethoden beschrieben, sie führten jedoch zu schlechten Ausbeuten und unreinen Produkten.

Der sehr früh bearbeitete Weg über Cyclohexanol und p-Methylcyclohexanol, beide durch katalytische Hydrierung von Phenol und p-Kresol gewonnen, erwies sich als ausgiebig. Durch Oxydation mit Salpetersäure wurde Adipinsäure bzw. Methyladipinsäure erhalten. Die entsprechenden Diamide wurden dem *Hofmannschen* Abbau zu den Diaminen unterworfen. Durch erschöpfende Methyllierung wurden die quaternären Ammoniumbasen hergestellt, welche dann durch Erhitzen mit Ätznatron in guter Ausbeute reines Butadien bzw. Isopren lieferten. Anfang 1908 wurde eine kleintechnische Anlage zur katalytischen Hydrierung der Phenole in Elberfeld errichtet. Somit waren für die Zwecke der Polymerisation im Laboratorium die notwendigen Kohlenwasserstoffmengen vorhanden.

Einige Jahre später gelang es, von den gleichen Stoffen ausgehend, wesentlich kürzere Darstellungsmethoden zu

finden: Cyclohexen, Cyclohexan, Cyclohexanol bzw. ihre Homologen wurden an heißen Kontaktflächen gespalten:



Beim Wiederaufleben der Kautschukarbeiten nach dem Jahre 1926 wurde diese Methode im Werk Ludwigshafen der I. G. Farbenindustrie in technischem Maßstabe durchgearbeitet. Sie konnte keine technische Bedeutung erlangen, weil Benzol als Basis nicht ausreichend erschien.

Heute wird Butadien in großtechnischem Maßstabe auf folgendem Wege gewonnen: Acetylen → Acetaldehyd → Acetaldol → 1,3-Butylen glykol → Butadien. Diese Reaktionsfolge ist ebenfalls bereits durch die frühen Arbeiten in Elberfeld erkannt worden (*Meisenburg*). Ihre technische Durcharbeitung bis zum heutigen Stande blieb jedoch später den I. G.-Werken Höchst und Ludwigshafen vorbehalten.

Ebenfalls im *Hofmannschen* Laboratorium hat *Merling* eine schöne Synthese des Isoprens gefunden, und zwar wird Acetylen mit Hilfe von Natriumamid an Aceton zu Methylbutinol angelagert; dieses wird zu Methylbutenol hydriert, und durch Herausspaltung von Wasser erhält man in sehr guter Ausbeute reines Isopren. Diese elegante Synthese hat keine technische Bedeutung erlangen können; man bediente sich ihrer jedoch später zur Herstellung der für Polymerisationsversuche notwendigen Isoprenmengen.

Andere interessante Arbeiten von *Merling* im Elberfelder Laboratorium zielten darauf hin, den von *Harries* im Kautschukmolekül vermuteten Dimethylcyclooctadienring aufzubauen. Der Erfolg blieb ihnen versagt. In anderer Richtung bildeten sie jedoch den Anfang einer Reihe von Synthesen aus Ketonen und Formaldehyd zu Ketoalkoholen oder aus Ketonen, Formaldehyd und Dimethylamin zu Aminoketonen bzw. Ketobasen, die durch Reduktion und Wasserabspaltung oder durch Reduktion der Ketobasen, erschöpfende Methyllierung und Erhitzen der erhaltenen quaternären Basen mit Alkali zu Butadien und Isopren geführt haben. Die bei diesen Arbeiten erhaltenen Zwischenprodukte konnten zum Aufbau einiger wertvoller pharmazeutischer Produkte verwendet werden.

Hofmann hat weiter die pyrogene Spaltung von Erdölen und die Isolierung der hierbei entstehenden Butadiene untersucht. Zu diesem Zwecke hat er auch die Erdöl-fundstätten der Lüneburger Heide und des damals noch deutschen Elsaß und die Produktionsgebiete Rumäniens besucht und studiert.

Durch die eben erwähnten Synthesen *Hofmanns* und seiner Mitarbeiter waren die Wege zur Darstellung von reinem Butadien und Isopren geebnet. Die Synthese des

¹⁾ Vgl. diese Ztschr., 89, 1305 [1926].

2,3-Dimethyl-butadiens (Reduktion von Aceton zu Pinakon, Herausspaltung von 2 Molekülen Wasser zu Dimethylbutadien) war bekannt. In Elberfeld wurde vor allem über die Wasserabspaltung des Pinakons gearbeitet und der für die spätere technische Synthese wichtige Katalysator Kaliumbisulfat gefunden.

Diese Arbeiten überschritten sich naturgemäß mit Versuchen, die nun in genügender Menge herstellbaren reinen Butadien-Kohlenwasserstoffen auch zu wirklich kautschukartigen Produkten zu polymerisieren. Es bedeutete einen Markstein in der Entwicklung des synthetischen Kautschuks, als *Hofmann* am 12. August 1909 sein D. R. P. 250690 anmelden konnte, welches die Wärmepolymerisation von Isopren zu synthetischem Kautschuk mit oder ohne Zusatz von polymerisationsfördernden Mitteln zum Gegenstand hatte. Es war hier zum erstenmal der Weg gezeigt, aus Isopren wirklich kautschukartige Substanzen in guter Ausbeute herzustellen. Wenn in der Folge auch über die Priorität der Erfindung des synthetischen Kautschuks ein unerfreulicher Streit entstand, da andere Bearbeiter früher durch andersartig geleitete Polymerisationen von Isopren ebenfalls Kautschuk erhalten haben wollten, so mag *Harries*, der später selbst Prioritätsansprüche geltend machte, als kompetenter Kronzeuge dienen. In seiner Veröffentlichung²⁾ „Über die Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe“ schreibt er in bezug auf dieses Verfahren von *Hofmann*: „Diese einfache Lösung des Problems, die an das bekannte ‚Ei des Columbus‘ erinnert, ist wirklich überraschend.“ *Harries* bezeichnete auch Proben der von *Hofmann* erhaltenen Isoprenpolymerate nach seiner Untersuchung als echten Kautschuk. Die Beobachtungen am Isopren wurden auf die anderen Butadien-Kohlenwasserstoffe ausgedehnt. Katalysatoren, welche die Wärmepolymerisation abkürzten, wurden gefunden. Die Methode sollte später, wie wir gleich sehen werden, bei der Herstellung des Dimethylbutadienkautschuks (Methylkautschuk W) technische Bedeutung erlangen.

Von anderen Forschern war bereits früher beobachtet worden, daß die Butadiene, besonders Dimethylbutadien, bei sehr langem Stehen in unkontrollierbarer und nicht reproduzierbarer Weise in ein schwammiges, voluminoses, unlösliches Polymerisat (sog. Autopolymerisat oder Kaltpolymerisat) übergingen. Die Autopolymerisate des Butadiens und Isoprens erwiesen sich als technisch wertlos, das Polymerisat des Dimethylbutadiens dagegen konnte während des Krieges zu einiger Bedeutung gelangen (Methylkautschuk H). Es bedeutete einen wesentlichen technischen Fortschritt, als gefunden wurde, daß die Kaltpolymerisation des Dimethylbutadiens durch Animpfen von frischem Dimethylbutadien mit bereits vorgebildetem Polymerisat wesentlich beschleunigt werden konnte.

Die Polymerisation der Butadiene mit Hilfe von metallischem Natrium (Natriumpolymerisation) war ungefähr gleichzeitig und unabhängig voneinander von *Harries* und englischen Forschern (*Matthews* u. *Strange*) gefunden worden. Die mit Hilfe von Natrium erhaltenen Polymerisate der Butadiene befriedigten jedoch damals qualitativ nicht. Eine Modifikation der Natriumpolymerisation, Polymerisation mit Hilfe von Natrium bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kohlensäure (*Holt*, Badische Anilin- u. Sodaefabrik, Ludwigshafen) wurde während des Krieges technisch mit Dimethylbutadien in untergeordnetem Maßstabe (Methylkautschuk B) durchgeführt.

Da die Natur den Kautschuk in Form eines Milchsafses, einer wäßrigen Emulsion (Latex) liefert, kam *Hofmanns* Mitarbeiter *Gottlob* zu einer neuartigen Poly-

merisationsmethode der Butadiene, der sog. Polymerisation in Emulsion. Er entdeckte, daß sich die Butadienkohlenwasserstoffe beim Schütteln mit viscosen, wäßrigen Lösungen von Gelatine, Casein, Blutserum, Milch usw. rasch zu neuartigen Polymeraten zusammenlagern. Diese Polymerisationsmethode, in ihrem Wesen nicht vollständig erkannt, ist erst spät, beim Neubeginn der Kautschuk-Arbeiten im Jahre 1927, wesentlich vervollkommen worden und dann auch zu technischer Bedeutung gelangt.

Es finden sich schließlich noch bei den *Hofmannschen* Arbeiten Ansätze zur sog. Mischpolymerisation, da beobachtet wurde, daß man bei der Wärmepolymerisation von Diolefingemischen zu Kautschukarten gelangt, die nicht identisch sind mit Produkten, welche durch nachträgliches Verwalzen der Einzelpolymerate entstehen. Auch diese Methode wurde erst in Nachkriegsarbeiten eingehend bearbeitet und ganz wesentlich vervollkommen.

Bereits vor dem Kriege hatten sich die Elberfelder Farbenfabriken auf eine größere Fabrikation von Dimethylbutadien-Kautschuk (Methylkautschuk W u. H) eingestellt und auch mit technischen Verarbeitungsversuchen bei einer Reihe von Gummifabriken begonnen. In jener Zeit war Methylkautschuk infolge der hohen Naturkautschukpreise ohne weiteres konkurrenzfähig. Man verwendete Methylkautschuk schon als Zusatz zu Reifendeckenmischungen. Das Interesse der Gummiindustrie erlahmte jedoch ziemlich rasch, da Naturkautschuk im Preise fiel und da sich erhebliche Schwierigkeiten herausstellten. Den Bearbeitern in Elberfeld war längst bekannt, daß die von ihnen dargestellten synthetischen Kautschukarten, besonders die Methylkautschuksorten, wesentlich unbeständiger als Naturkautschuk waren, weil sie unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs sehr rasch zu unbrauchbaren Produkten oxydierten; außerdem war das Vulkanisieren sehr schwierig. Durch Zusatz geringer Mengen organischer Basen, wie Anilin, Pyridin, Piperidin, Chinolin, Dimethylamin usw., konnte *Hofmann* (mit *Gottlob* und *Bögemann*) die beschleunigte Oxydation dieser Kautschukarten verhindern. Dabei wurde die überraschende Feststellung gemacht, daß die auf diese Weise vor Oxydation geschützten Kautschuke viel besser und schneller Schwefel aufnahmen und vulkanisierten. In richtiger Erkenntnis der Wichtigkeit dieser Entdeckung dehnte *Hofmann* seine Versuche auch auf Naturkautschuk aus und erhielt hier ebenso überraschende Resultate. Abkömmlinge dieser Basen, besonders ihre Schwefelkohlenstoffadditionsprodukte, die Dithiocarbamate, erwiesen sich als besonders wirksame Vulkanisationsbeschleuniger. Die Weiterarbeit führte zu Aldehyd-Aminkondensationsprodukten und zu einer Reihe von anderen Vulkanisationsbeschleunigern, welche in der Folge unter dem Namen „Vulkazit“ in den Handel gebracht wurden. Neben der Entdeckung der Vulkanisation des Kautschuks durch *Goodyear* hat keine Erfindung die Gummitechnik so sehr revolutioniert wie die Entdeckung der organischen Vulkanisationsbeschleuniger, da sie nicht nur eine wesentliche Verkürzung der Arbeitsverfahren brachte, sondern auch die Herstellung technisch viel wertvollerer Weichgummiqualitäten ermöglichte. Wie *Hörlein*¹⁾ bereits vor 10 Jahren schrieb, haben aber weder die geistigen Schöpfer dieser Pioniererfindung noch die Elberfelder Farbenfabriken, die diese Arbeiten ermöglicht haben, einen entsprechenden Nutzen daraus ziehen können, da während des Krieges in Nordamerika, dem Hauptverbraucher von Kautschuk, die Patente enteignet und in anderen Ländern durch Zwangslicenzen wertlos gemacht wurden. Die Amerikaner haben später nachgewiesen, daß unabhängig von *Hofmann* und Mitarbeitern in amerikanischen Gummifabriken organische Basen als Vulkanisationsbeschleuniger im Geheimverfahren verwendet worden sind. Es bleibt jedoch die Tatsache

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 383, 186 [1911].

unbestreitbar, daß deutsche Erfinder und die deutsche Industrie diese für die Gummiindustrie wichtigen Stoffe unabhängig entdeckt, entwickelt und vor allem der Allgemeinheit zur Verfügung gestellt haben.

Eine andere Beobachtung sollte nur für die spätere Verwendung des Methylkautschuks im Kriege wichtig werden. Die Weichgummivulkane des Methylkautschuks waren leider recht wenig elastisch und hatten bei gewöhnlicher Temperatur einen mehr lederartigen Charakter. Es gelang Stoffe zu finden, deren Zusatz zu Methylkautschuk die Elastizität wesentlich steigerte.

Die Abschneidung der Rohkautschukzufuhr während des Krieges und die damit einsetzende Verknappung an diesem so wichtigen Rohstoff führte zu einer bedeutenden Fabrikation von Methylkautschuk W und H, da nur für die Herstellung dieser Kautschukarten die Arbeiten genügend weit fortgeschritten waren. In überraschend kurzer Zeit wurde im Werk Leverkusen eine Fabrikationsanlage für Methylkautschuk erstellt (*Jonas, Tschunkur*), welche bis zum Ende des Krieges etwa 2500 t Methylkautschuk liefern konnte. Die Verknappung an Graukalk, aus welchem Aceton hergestellt wurde, machte technische Arbeiten zur Herstellung von Aceton auf biologischem Wege, Vergärung von Kartoffeln mit *Bacillus macerans*, notwendig. Die Fabrikation wurde jedoch ziemlich bald wieder eingestellt, weil die Kartoffeln für Speisezwecke gebraucht wurden und ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Aceton (Überleiten von Essigsäure über Katalysatoren) gefunden worden war.

Die Herstellung von Methylkautschuk befriedigte wenigstens die dringendsten Bedürfnisse der Kriegsrohstoffwirtschaft. Mit Methylkautschuk (Marke H) konnte ein ausgezeichneter Hartgummi hergestellt werden; er wurde besonders zur Fabrikation von Akkumulatorenkästen unserer Unterseeboote verwandt. Methylkautschuk W, das Wärme-polymerisat, diente hauptsächlich zur Streckung der immer geringer werdenden Naturkautschukvorräte und zur Verbesserung des Regenerats, das naturgemäß durch wiederholte Aufarbeitung immer schlechter wurde. Viele Mitarbeiter *Hofmanns* waren während des Krieges eingezogen, andere beschäftigten sich mit den dringenden Tagesproblemen, die mit der Fabrikation des Methylkautschuks zusammenhingen. Die Arbeiten über die Polymerisation des Butadiens und Isoprens mußten dadurch ins Stocken geraten bzw. zum Erliegen kommen. Als nach Beendigung des Krieges die Blockade aufhörte und Naturkautschuk

wieder nach Deutschland hereinkam, wurden nicht nur die Fabrikation von Methylkautschuk, sondern auch die wissenschaftlichen Arbeiten über die Kautschuksynthese eingestellt. *Hofmann* folgte zum 1. Oktober 1918 einem ehrenvollen Rufe der Kaiser-Wilhelmi-Gesellschaft; er war zum Leiter des neuen Kohlenforschungs-Instituts in Breslau ausersehen worden. Sein Wirken an dieser Stelle ist in den „Mitteilungen aus dem Schlesischen Kohlenforschungs-Institut“ niedergelegt.

In dieser kurzen Skizze sind nur die wichtigsten Erlebnisse der Pionierarbeit *Fritz Hofmanns* auf dem Gebiete des synthetischen Kautschuks gestreift. In temperamentvollen und anschaulichen Vorträgen hat er selbst in der letzten Zeit von seiner Lebensarbeit berichtet. Der Verein Deutscher Chemiker hat diese Arbeit mit der Verleihung der *Emil-Fischer-Denkprobe* belohnt, die Deutsche Kautschuk-Gesellschaft hat *Hofmann* ihre Plakette verliehen. Eine größere Befriedigung mag es dem Jubilar geben, mit welcher Begeisterung seine früheren Mitarbeiter, die zum Teil noch heute an der Lösung der Kautschukprobleme arbeiten, von ihrem früheren Lehrer sprechen. Sie gilt in gleicher Weise dem großen Anreger und tatkräftigen Förderer der Arbeiten, wie dem warmherzigen und fröhlichen Menschen *Hofmann*.

Als im Jahre 1926 innerhalb der Werke der I. G. Farbenindustrie die Arbeiten über synthetischen Kautschuk auf breiter Basis wieder aufgenommen wurden, konnte *Hofmann* nicht mehr unmittelbar mit Rat und Tat mitwirken; sein Wirkungskreis war Breslau, wo er mit einem Mitarbeiter die Natriumpolymerisation des Butadiens bearbeitete.

Fritz Hofmann hat es selbst kürzlich als eine besondere Gnade des Schicksals bezeichnet, daß er den heutigen synthetischen Kautschuk „Buna“ noch miterleben konnte.

Die Not der Kriegszeit, der damalige Stand der Technik ließen nur die Fabrikation des nicht vollwertigen Methylkautschuks zu. Neue Kräfte bemühten sich in den letzten 10 Jahren innerhalb der I. G.-Werke um die wissenschaftliche und technische Lösung des Butadien-Kautschuks, dessen Vorprodukte, Polymerisation und gummitechnisches Verhalten vorher kaum bearbeitet worden waren. Es ist ihnen gelungen, im „Buna“ ein vollwertiges Ersatzprodukt des Naturkautschuks zu finden und seine Herstellung auch großtechnisch auszuarbeiten. Bewundernd stehen sie vor den Gedanken *Fritz Hofmanns*, der vieles Heutige schon vorausschaute.

[A. 132.]

E. Konrad, Leverkusen.

Über die makromolekulare Chemie¹⁾.

Von Prof. Dr. H. STAUDINGER, Chemisches Institut der Universität Freiburg i. Br. (Eingeg. 21. Aug. 1936).

Zusammenfassender Vortrag anlässlich des Reichstreffens der Deutschen Chemiker in München am 10. Juli 1936.

Niedermolekulare und makromolekulare Chemie.

Vor 10 Jahren wurde auf der Naturforscherversammlung in Düsseldorf zum erstenmal die Frage nach der Konstitution der Hochmolekularen zusammenfassend behandelt. In einem damaligen Vortrag²⁾ — „Die Chemie der hochmolekularen organischen Stoffe im Sinne der *Kekulé-schen Strukturlehre*“ — wurde der Nachweis geführt, daß die Hochmolekularen grundsätzlich denselben Bau wie die Niedermolekularen besitzen. Infolge der Bindefähigkeit des Kohlenstoffs mit sich selbst und mit anderen Atomen sind organische Moleküle beständig, in denen nicht nur Hunderte, sondern Tausende von Atomen durch Hauptvalenzen ge-

bunden sind. Diese Makromoleküle verleihen den Hochmolekularen ihre besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Geradeso wie bei den niedermolekularen Stoffen der Bau ihrer Moleküle, so muß auch bei den hochmolekularen Verbindungen die Konstitution der Makromoleküle erforscht werden, um daraus das chemische und physikalische Verhalten dieser Stoffe zu erklären³⁾. Diese Gedankenrichtung hat sich im Laufe der letzten zehn Jahre in der Bearbeitung der Hochmolekularen durchgesetzt, wie eine Reihe von Vorträgen gelegentlich der Münchener Tagung gezeigt hat; sie hat sich auch auf einem Gebiet, wo die Frage des makromolekularen Baues besonders umstritten schien — dem des Kautschuks — bei den Arbeiten über den Buna bewährt.

¹⁾ Zugleich 143. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen.
²⁾ 142. Mitteilung: H. Staudinger u. E. Dreher, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1729 [1936].
³⁾ Vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 3019 [1926].

³⁾ Vgl. das Buch von H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose. Verlag J. Springer, Berlin 1932. Im folgenden als „Buch“ zitiert.