

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

64. Jahrgang · Nr. 19/20 · Seite 521–576 · 7. Oktober 1952

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Zur Entwicklung der Chemie der Hochpolymeren

K. H. Meyer zum Gedächtnis

Im April starb unerwartet und plötzlich in Mentone Professor K. H. Meyer, Direktor des Instituts für Organische Chemie in Genf. Mit ihm hat die Wissenschaft eine markante und führende Persönlichkeit verloren, deren Tatkraft und Originalität besonders der Forschung auf dem Gebiete der Makromoleküle, ihrer Struktur und ihrer Eigenschaften, während vieler Jahre das Gepräge gegeben hat.

Kurt Heinrich Meyer wurde am 29. September 1883 in Dorpat als Sohn des damals dort wirkenden, später zu großem Ansehen und zu internationaler Berühmtheit gelangten Pharmakologen Hans Horst Meyer geboren. Schon zwei Jahre nach seiner Geburt folgte sein Vater einem Ruf an die Universität Marburg an der Lahn. Nach Absolvierung des Gymnasiums im Jahre 1901 begann K. H. Meyer bei Zincke in Marburg Chemie zu studieren. Nach den einführenden Semestern fühlte er das Bedürfnis nach Ausdehnung seines wissenschaftlichen Horizontes und übersiedelte nach Leipzig, wo er, nunmehr unter Hantzsch, die damals durchaus neuartige und aufsehenerregende Entwicklung der Anwendung physikalisch chemischer Methoden auf orga-

nisch chemische Probleme mitmachte. Die Verschmelzung dieser beiden Zweige der Chemie in einer Person war damals durchaus ungewohnt und neuartig; sie hat von Seiten der orthodoxen Organiker und Physikochemiker wiederholt eine gewisse skeptische Ablehnung erfahren, wurde aber von Meyer von Anfang an bewußt unternommen und hat nicht nur seinen weiteren Arbeiten den Stempel aufgedrückt, sondern auch während vieler Jahre zu seinen schönsten wissenschaftlichen Erfolgen geführt. Heute ist diese Synthese dank Meyers Pionierarbeit ein allgemein anerkanntes und besonders in der chemischen Industrie geschätztes Ausbildungsziel.

Nach Beendigung seiner Dissertation bei Hantzsch und nach Erlangung des Doktorats fühlte Meyer ein reges Bedürfnis nach Ergänzung und Erweiterung seiner wissen-

schaftlichen Eindrücke und ging nach England, um dort mehrere Monate im Rutherford'schen Laboratorium zu arbeiten, wo er mit anderen jungen vielversprechenden Forschern, wie Fajans, Hevesy und Paneth in Fühlung trat. In den Jahren nach der Doktorpromotion unternahm er auch mit seinem Vater und seinem älteren Bruder weite Reisen, die ihn unter anderem auch zu einem mehrmonatigen Aufenthalt in die Vereinigten Staaten führten, ein Land, in dem er 45 Jahre später große wissenschaftliche Anerkennung erntete und hohes Ansehen in wissenschaftlichen und industriellen Kreisen genoß. Von diesen Auslandsreisen zurückgekehrt, fühlte sich Meyer nunmehr bereit, wieder zu den Quellen der klassischen organischen Chemie zurückzukehren, und ging nach München zu Adolf von Baeyer, wo ihm sein erster großer wissenschaftlicher Wurf gelang: Die experimentelle Feststellung und quantitative Untersuchung des Keto-Enol-Gleichgewichtes beim Acetessigester. Diese nunmehr seit langem klassisch gewordene Arbeit stellt einen typischen Fall erfolgreicher Anwendung chemisch physikalischer Prinzipien auf ein organ-

isch chemisches Problem dar; sie wurde richtunggebend für eine ganze Generation physikalischer Chemiker. Meyer, der sich in München durch Forschung und Unterricht in gleicher Weise hervortat, habilitierte sich bald und wurde unter Willstätter Abteilungsvorstand am Institut. Zu Beginn des Krieges 1914/18 wurde Meyer einberufen, gelangte in die Offiziersschule, wurde bald zum Leutnant befördert und machte bis 1917 den Feldzug in Frankreich mit. In diesem Jahre wurde er nach Dahlem ans Kaiser-Wilhelm-Institut versetzt, wo damals ein Laboratorium für die Prüfung chemischer Kampfstoffe bestand. Dort kam er mit Haber in Berührung, mit dem ihn später durch viele Jahre eine auf gleichen wissenschaftlichen und kulturellen Interessen beruhende Freundschaft verband; dort lernte er auch seine künftige Gattin kennen,



Photo: Boissonnas, Genf

die mit ihm während mehr als 30 Jahren Freud und Leid einer wechselvollen akademischen und industriellen Karriere teilte.

Nach Beendigung des Krieges kehrte Meyer, inzwischen zum Professor ernannt, ans *Willstättersche Institut* in München zurück, wo er bis 1920 als Abteilungsleiter wirkte. 1920 wurde er von *Julius* eingeladen, als Leiter des Hauptlaboratoriums der Badischen Anilin- und Soda-fabrik nach Ludwigshafen zu kommen. Die Leitung dieses Unternehmens, das bald darauf ein Teil der in Bildung begriffenen IG-Farbenindustrie wurde, war unter dem Einfluß von *Bosch* zur Überzeugung gelangt, daß die bereits auf einem sehr hohen Niveau befindlichen, rein organisch-chemisch orientierten Forschungslaboratorien durch ähnlich fortgeschrittene Arbeitsstätten für die anorganische und physikalisch chemische Forschung in engster Zusammenarbeit mit den bestehenden Laboratorien ergänzt werden müßten. *Mittasch* in Oppau und Meyer in Ludwigshafen waren die Vertreter dieser neuen Richtung. Durch die finanzielle Stärke des aufstrebenden Unternehmens wirkungsvoll unterstützt, verstand es Meyer in kurzer Zeit, einen Mitarbeiterkreis um sich zu versammeln, mit dem er wichtige Probleme im Grenzgebiet der reinen und angewandten Forschung erfolgreich angreifen konnte. Um den Anschluß an bestehende Interessen zu wahren und um der überragenden Bedeutung des Farbstoffgebietes Rechnung zu tragen, wandte er sich zunächst mit *Hopff*, *Krzikalla* und *Schuster* dem Mechanismus der Färbevorgänge zu, ein Gebiet, das durch eine Reihe interessanter Publikationen bereichert wurde. Der nächste Schritt im Ausbau des Hauptlaboratoriums führte tiefer in die physikalische Chemie und selbst in die Physik, deren Pflege durch Mitarbeiter wie *Brill*, *Dohse*, *Dunkel*, *Hengstenberg*, *Susich*, *Valko*, *Wierl*, *Wolf* und *Wulff* in selbständige und doch einer milden Lenkung zugängliche Hände gelegt wurde. Es darf wohl als beredtes Zeugnis für Meyers Menschenkenntnis gebucht werden, daß all jene, die er in den zwanziger Jahren in Ludwigshafen um sich versammelte, heute an berühmten Lehrstätten oder in erfolgreichen Industrien an führender Stelle stehen, gleichgültig, ob sie durch drei Jahrzehnte an Ort und Stelle verblieben oder durch die Weltreignisse die Gelegenheit hatten, in einem anderen Erdteil neue und weitere Wirkungskreise zu finden. Nach Reorganisation des Laboratoriums fühlte sich Meyer nunmehr in der Lage, den bestehenden Aktivitäten der „Betriebsgemeinschaft Oberrhein“ eine neue und, wie die Zukunft zeigen sollte, überaus wichtige Sparte hinzuzufügen: Die Chemie der Hochpolymeren. Dieser Forschungszweig war gerade in diesen Jahren in einem Zustand aufstrebender Entwicklung, welche vom Standpunkt der organisch chemischen Betrachtungsweise durch die weit ausgreifenden systematischen Arbeiten von *Staudinger* und seiner Schule überragt war. Meyer erkannte rasch, daß hier ein dankbares und vielversprechendes Arbeitsfeld für ergänzende physikalische und physikalisch-chemische Untersuchungen bestand, und lenkte das Interesse seiner Mitarbeiter und die nicht unerheblichen Mittel seiner Laboratorien in diese Richtung. Veröffentlichungen über die makromolekulare Struktur der Cellulose, des Kautschuks, des Seidenfibrins und des Chitins bereiteten die Basis für tiefergehende Studien des Mechanismus der Quellung, der chemischen Reaktivität hochpolymerer Stoffe und für die Prinzipien der Kautschukelastizität sowie der Muskelkontraktion. Wenn man die Literatur der letzten zehn Jahre durchblättert, kann man nicht verfehlten, zu bewundern, welch großen anregenden Einfluß jene Arbeiten Meyers ausgeübt haben, die an der Schwelle der dreißiger Jahre

in Ludwigshafen entstanden sind. Die Schaffung der IG brachte es mit sich, daß Meyer mit vielen Problemen organisatorischer und selbst kommerzieller Natur betraut und schließlich sogar für diese Fragen hauptamtlich verantwortlich wurde. Diese doppelte Tätigkeit als Leiter des Hauptlaboratoriums und als Werksleiter von Ludwigshafen überstieg naturgemäß die Kräfte eines Einzelnen, und man wird wohl nicht fehlgehen, wenn man annimmt, daß die Wurzeln späterer gesundheitlicher Schwächen Meyers in die letzten Jahre der Ludwigshafener Zeit zurückgehen.

Als im Jahre 1932 die Wolken politischer Bevormundung von Industrie und Wissenschaft heraufzogen, zögerte Meyer nicht, trotz aller Intensität der in vollem Schwung befindlichen Entwicklung einem Rufe an die Universität Genf zu folgen, der ihm in der wohltemperierten Atmosphäre der freien Schweiz ein Weiterarbeiten auf zwar erheblich reduzierter, aber unbeeinflußter Basis zusicherte. In seinem neuen Wirkungskreise wandte sich Meyer zunächst dem Studium der Thermodynamik hochpolymerer Lösungen und der Gitterstruktur der Cellulose zu. Mitarbeiter wie *Boissonnas*, *Lothmar*, *Misch* und *van der Wijk* begannen die einzelnen Teilgebiete systematisch zu bearbeiten, und es erschienen Veröffentlichungen, die noch heute allgemein als grundlegend und bahnbrechend anerkannt werden. Aus der Fülle der in Genf von Meyer aufgegriffenen Probleme begannen sich allmählich zwei als besonders fruchtbar und anziehend herauszuschälen, nämlich die Struktur der Stärke und der Mechanismus der Formänderung Protein-artiger Makromoleküle. Durch kraftvolle und systematische Kombination von biochemischen, organisch chemischen und physikalisch chemischen Methoden gelang es Meyer, in beiden Richtungen erhebliche und entscheidende Fortschritte zu erzielen, die ihn für immer in die erste Reihe jener Forscher stellen, welche die exakten Grundlagen für die wissenschaftliche Biologie erarbeitet haben. Neben der Tätigkeit als Forscher widmete er sich mit unermüdlichem Fleiß und großer Originalität dem Lehrberufe, und zwar dem wissenschaftlichen Unterricht auf seiner höchsten Stufe: Überwachung von Doktorarbeiten, Verfassung wissenschaftlicher Monographien und Verbreitung seiner Forschungsergebnisse durch Vorträge auf internationalen Kongressen.

Für den Erfolg der erstgenannten Tätigkeit spricht die überaus große Zahl der Originalveröffentlichungen, die während der Genfer Zeit entstanden und die in zahlreichen schweizer, deutschen, englischen und amerikanischen Zeitschriften erschienen. Als Verfasser größerer wissenschaftlicher Darstellungen ist Meyer der große Wurf gelungen, das erste ausführliche Lehrbuch der hochpolymeren Chemie konzipiert und durchgeführt zu haben, das nunmehr in zwei deutschen und zwei amerikanischen Auflagen existiert und dem ungezählte junge Forscher und Industriechemiker Kenntnis, Verständnis und Anregung verdanken. Als fesselnder Vortragender und scharf denkender Diskussionsredner hat Meyer auf keinem bedeutenden wissenschaftlichen Kongreß der letzten 20 Jahre gefehlt und es muß ihn mit berechtigtem Stolz erfüllt haben, daß er auf der großen internationalen Chemikertagung in New York im September 1951 Ehrenpräsident und Präsident von nicht weniger als vier verschiedenen Arbeitsgruppen war, die ihn alle als einen der bedeutendsten Schöpfer und Erbauer der Grundlagen ihres Wissenschaftszweiges ehrten und feierten. In vollster Frische erledigte Meyer in den Monaten September und Oktober 1951 ein ungeheures Arbeitspensum an Vorträgen und Diskussionen in mehr als einem Dutzend großer Forschungslaboratorien, die teils den Universitäten

gehörten, teils für Industrieunternehmen tätig sind. Niemand, der ihn damals sah und hörte, konnte ahnen, daß er uns so bald durch eine Verkettung unglücklicher Umstände entrissen werden würde.

Nun, da wir ihn für immer verloren haben, fühlen seine Kollegen und Mitarbeiter in stärkstem Maße das Fehlen seiner wissenschaftlichen Anregungen, seiner unermüdli-

chen Arbeitskraft und seiner beispielgebenden, stets hilfsbereiten und für den Fortschritt der Wissenschaft begeisterten Persönlichkeit. Seiner Witwe wendet sich heute das aufrichtige Mitgefühl aller Freunde zu, die ihr zugleich aufrichtigen Dank für all die menschliche Hilfe wissen, die sie dem Dahingegangenen während 30 Jahren in so reichem Maße entgegengebracht hat.

H. Mark, Brooklyn

Über neuartige hochelastische Stoffe „Vulcollan“

II. Teil

9. Mitteilung über Polyurethane¹⁾

Von Dr. ERWIN MÜLLER, Prof. Dr. OTTO BAYER, Dr. SIEGFRIED PETERSEN,

Dr. HANS-FRANK PIEPENBRINK †, Dr. FRITZ SCHMIDT,

Dr. ERWIN WEINBRENNER, Leverkusen

Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

In der 6. Mitteilung über Polyurethane wurde beschrieben, daß lineare Polyester aus Adipinsäure und einfachen Glykolen durch einen Überschuß an Diisocyanaten, vor allen Dingen durch Naphthalen-1,5-diisocyanat, gleichzeitig verlängert und in sog. „Isocyanatpolyester“ überführt werden können, welche an ihren Enden Isocyanatgruppen tragen. Während nun damals die Vernetzung zum gummielastischen Kunststoff (Vulcollan) mit Wasser vorgenommen wurde, beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit anderen Vernetzungsmitteln wie z. B. Glykolen, Aminoalkoholen, Diaminen u. anderen bifunktionellen Verbindungen. Der Vernetzungsmechanismus wird für jeden Fall diskutiert; es wird gezeigt, daß die chemische Natur des Vernetzungsmittels auf die Eigenschaften des Vulcollans einen wesentlichen Einfluß ausübt. Der Verarbeitung werden durch die angegebenen Verfahren neue Wege gewiesen, insbes. ist ein lösungsmittelfreies Vergießen des Vulcollans möglich geworden.

Die als Ausgangsmaterialien für das Vulcollan dienenden Polyester sind linear aufgebaut und tragen an den Kettenenden freie Hydroxyl-Gruppen. Sie besitzen ein Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 2000. Das Diisocyanat reagiert zunächst mit den Hydroxyl-Gruppen in der Weise, daß mehrere Polyesterketten über Urethan-Gruppen miteinander verknüpft werden. Im allgemeinen verwendet man einen Überschuß von etwa 30% Diisocyanat über die der Hydroxyl-Zahl des Polyesters entsprechende Menge. Das hat zur Folge, daß wahrscheinlich etwa 2–3 Polyesterketten miteinander zu einer linearen Makromolekel verknüpft werden, die an ihren Enden freie Isocyanat-Gruppen trägt. Dieser sog. Kettenverlängerung zum „Isocyanatpolyester“ folgt die Umsetzung mit Wasser, wobei unter CO_2 -Entwicklung eine weitere Kettenverlängerung über Harnstoff-Gruppen abläuft. Da die Harnstoff-Gruppe über reaktionsfähige Wasserstoff-Atome verfügt, die ihrerseits mit Isocyanaten reagieren, liegt hier der Angriffspunkt für die Vernetzung. Das Wasser wirkt daher als Verlängerungs- und Vernetzungsmittel. Zusammenfassend wurden bei dem Aufbau der neuen Produkte 3 Stufen unterschieden:

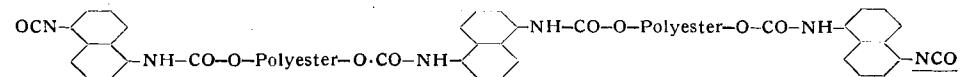
- 1) die Herstellung des linearen Polyesters,
- 2) die Kettenverlängerung zum „Isocyanat-Polyester“,
- 3) die Harnstoff-Bildung mit Wasser und Vernetzung,

die bereits einer eingehenden Betrachtung unterzogen wurden²⁾.

Gegenstand unserer weiteren Arbeiten war zunächst die Vernetzungsreaktion, während die Herstellung der linearen Polyester und die Kettenverlängerung zum Isocyanatpolyester unverändert übernommen wurden. Die für die Untersuchungen verwandten Polyester, die durch thermische Veresterung von Glykolen mit Dicarbonsäuren erhalten wurden, beschränkten sich auf den Glykol-adipinsäureester einerseits und den 1,2-Propylenglykol-adipinsäureester andererseits bzw. auf Mischungen beider Ester.
[HO(CH₂)₄OOC(CH₂)₄CO-O-(CH₂)₄OOC(CH₂)₄CO]_nO-(CH₂)₄OH
Polyester aus Glykol und Adipinsäure

Diese beiden Typen zeichneten sich vor allen anderen durch die guten mechanischen Eigenschaften der daraus entstehenden Produkte aus und wurden deshalb auch für die folgenden Untersuchungen beibehalten. Sie unterscheiden sich insofern, als der Glykol-adipinsäureester Materialien liefert, die bei längerem Lagern in der Kälte wie auch bei Raumtemperatur meist verhärten. Der Propylenglykol-polyester oder auch Mischungen von Propylenglykol- und Glykol-adipinsäurepolyester, die mindestens 30 Teile Propylenglykol-polyester enthalten, liefern dagegen mit Sicherheit vollkommen kältefeste und lagerfähige Produkte.

Die Verlängerungsreaktion, die nach folgendem Schema zum Isocyanatpolyester führt, wurde mit entwässertem Ester und 1,5-Naphthalen-diisocyanat ausgeführt.



¹⁾ 1. Mittlg. O. Bayer, Liebigs Ann. Chem. 549, 286 [1941]. 2. Mittlg. O. Bayer, diese Ztschr. 59, 257–272 [1947]. 3. Mittlg. R. Hebermehl, Farben, Lacke, Anstrichstoffe 8, 123 [1948]. 4. Mittlg. W. Sieffken, Liebigs Ann. Chem. 562, 75 [1949]. 5. Mittlg. S. Petersen, ebenda 562, 205 [1949]. 6. Mittlg. O. Bayer, E. Müller, S. Petersen, H.-F. Piepenbrink, E. Windemuth, diese Ztschr. 62, 57–66 [1950]. 7. Mittlg. W. Benschede, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 54, 191–200 [1950]. 8. Mittlg. A. Höchtl, Kunststoffe 40, 221–232 [1950].

²⁾ Diese Ztschr. 62, 57–66 [1950]. DRP.-Anm. F 2907 39/c v. 10. 7. 1944.