

# Hermann Staudinger und der Ursprung der Makromolekularen Chemie

Rolf Mülhaupt\*

**Stichwörter:**

Chemiegeschichte · Ketene · Makromolekulare Chemie · Polymere · Staudinger, Hermann

## 1. Einleitung

Am 10. Dezember 1953 wurden Hermann Staudingers richtungsweisende Arbeiten über Makromoleküle durch die Verleihung des Nobelpreises für Chemie gewürdigt.<sup>[1]</sup> Die Schlagzeile „High Polymers bring High Honors“<sup>[2]</sup> ging um die Welt. Staudinger erkannte das Bauprinzip von hochmolekularen Materialien in Natur und Technik. Sein damals revolutionäres Konzept, Makromoleküle durch kovalentes Verknüpfen von kleinen Monomermolekülen herzustellen, eröffnete den Zugang zum molekularen Design von hochmolekularen Werk- und Effektstoffen. Noch zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurden hochmolekulare Ersatzstoffe für Seide, Naturkautschuk und Elfenbein weitgehend empirisch optimiert. Diese Ersatzstoffe waren jedoch vielfach minderwertige Kopien der etablierten Naturstoffe. Mit Staudingers molekularem Bauplan wurden völlig neuartige und hochwertige Kunststoffe zugänglich, für die in der Natur keine Parallelen existieren. Kunststoffe zeichnen sich durch ihre attraktive Kombination von günstigem Preis-Leistungs-Verhältnis, geringem Energiebedarf bei der Herstellung und Verarbeitung, flexibler Rohstoffbasis, günstigen Ökobilanzen und hohen Ökoeffizienzen, leichter Formgebung und schneller Serienfertigung sowie

Vielfalt bei Eigenschaften, Anwendungen und Wiederverwertung aus.

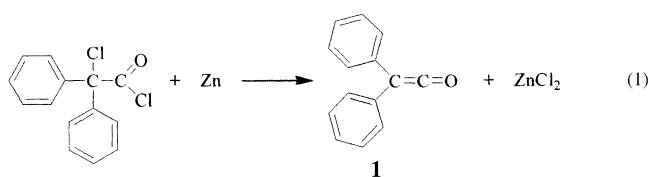
Diese einzigartige Eigenschaftskombination wird von keiner anderen Stoffklasse übertroffen. Je nach molekularer und supermolekulärer Architektur können Kunststoffe stahlartig fest, weich oder gummielastisch, durchlässig oder undurchlässig, leitend oder isolierend, glasartig transparent oder lichtundurchlässig, langzeitstabil oder bioabbaubar sein. Das Anwendungsspektrum reicht von Lebensmittelverpackungen, Baumaterialien und Leichtbau-Konstruktionswerkstoffen bis zu atmungsaktiven Textilien, korrosionsfesten Beschichtungen für den Oberflächenschutz, dauerhaften Klebstoffen, Folien für die Steigerung des Ernteertrags und Anwendungen in der Medizin: von der Zahnfüllung und dem künstlichen Gebiss bis zu biokompatiblen Materialien für den Knochen-, Gelenk- und Gewebeersatz und der Steuerung der Arzneistoffabgabe. Seit Mitte der siebziger Jahre hat sich die Kunststoffproduktion verzehnfacht und lag 2002 bei etwa 200 Millionen Tonnen weltweit.<sup>[3]</sup> Zum Vergleich: Die Photosynthese produziert jährlich weit über 200 Milliarden Tonnen Kohlenhydrate aus Kohlendioxid, Wasser und Sonnenenergie. Heute sind hochmolekulare Kunststoffprodukte aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken und tragen erheblich zur Sicherung der hohen Lebensqualität bei. Staudingers Visionen sind auch heute noch in der modernen Makromolekularen Chemie, den Materialwissenschaften und der Biotechnologie aktuell und bilden eine trag- und ausbaufähige Grundlage für die Entwicklung von neuen polymeren Werk- und Effektstoffen in den Schlüsseltechnologien.

## 2. Staudingers Weg zur Makromolekularen Chemie

Hermann Staudingers wissenschaftliche Laufbahn ist bemerkenswert, insbesondere im Hinblick auf seine herausragenden Forschungsleistungen bereits in jungen Jahren und seine sehr rasante akademische Laufbahn. Die wichtigen Stationen seines Lebens und seines wissenschaftlichen Werkes hat Hermann Staudinger in seinen *Arbeitserinnerungen* zusammengefasst.<sup>[4]</sup> Viele Autoren haben sein Leben und seine wissenschaftlichen Leistungen gewürdigt.<sup>[5]</sup> Hermann Staudinger, geboren am 23. März 1881 in Worms, begann 1899 beim Botaniker Klebs in Halle das Studium der Botanik, entdeckte aber schon früh im Laboratorium von Volhard seine Liebe zur Chemie, der er treu blieb. Nach Studienaufenthalten in Darmstadt und München promovierte er im Jahr 1903, nur vier Jahre nach Studienbeginn, bei Vorländer in Halle mit einer Arbeit über die Anlagerung des Malonesters an ungesättigte Verbindungen.<sup>[6]</sup> Im gleichen Jahr wechselte er auf eine Unterrichtsassistentenstelle zu J. Thiele an die Universität Straßburg. Im Zuge seiner Arbeiten bei Thiele über die Umwandlung von Carbonsäuren in ihre Aldehyde entdeckte Staudinger 1905 die Substanzklasse der Ketene: Als er Diphenylchloressigsäurechlorid mit Zink behandelte, gelangen ihm die Isolierung und der Nachweis von Diphenylketen (1) [Gl. (1)].<sup>[7]</sup>

Im Frühjahr 1907 habilitierte sich Staudinger an der Universität Straßburg mit einer Arbeit über Ketene. Bereits im Oktober 1907, im Alter von nur 26 Jahren, erhielt er den Ruf auf das planmäßige Extraordinariat für Organi-

[\*] Prof. Dr. R. Mülhaupt  
Institut für Makromolekulare Chemie  
Albert-Ludwig-Universität Freiburg  
Stefan-Meier-Straße 31  
79104 Freiburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 761-203-6319  
E-mail: rolf.muelhaupt@makro.uni-freiburg.de



sche Chemie der Technischen Hochschule in Karlsruhe (Nachfolge R. Scholl) in C. Englers Laboratorium. In kurzer Zeit erarbeitete sich Hermann Staudinger national und international einen hervorragenden Ruf als Chemiker im Forschungsfeld der Organischen Chemie von kleinen Molekülen. Bereits im Sommer 1912, im Alter von 31 Jahren, wurde Staudinger als Nachfolger von Richard Willstätter an die Eidgängossische Technische Hochschule in Zürich berufen.

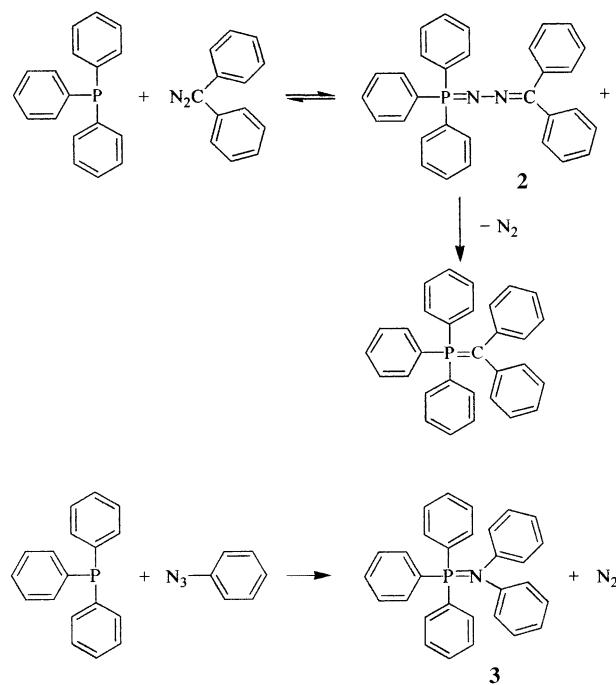
In seiner Karlsruher Zeit und danach in Zürich führte Staudinger seine Arbeiten über Ketene fort und initiierte Arbeiten über Oxalylchlorid, aliphatische Diazoverbindungen, Carbenreaktionen, organische Phosphorverbindungen, die Autoxidation organischer Verbindungen, Wirkstoffe, die Synthese von Isopren und Butadien und die Polymerisation. Bekannt wurde Staudingers Syntheseweg zu den damals neuartigen Phosphazenen wie **2** und **3** durch Umsetzung von tertiären Phosphanen mit

Diazoverbindungen<sup>[8]</sup> und insbesondere mit Aziden (Schema 1).<sup>[9,10]</sup> Die Azidreaktion zu Phosphazenen wurde bald darauf als Staudinger-Reaktion bezeichnet.<sup>[11,12]</sup>

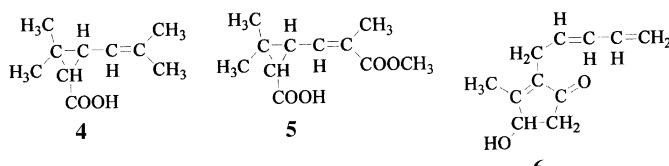
Staudingers Pyrolyse von Sechsringen eröffnete den technisch relevanten Zugang zu 1,3-Dienen, z.B. zu Isopren aus Terpenen wie Limonen.<sup>[13]</sup> Dieses Verfahren wurde von Staudinger patentiert<sup>[14]</sup> und von der BASF AG übernommen, bei der analog Butadien durch Pyrolyse von Cyclohexen hergestellt wurde. Größere Mengen an Isopren und Butadien wurden damals in Ludwigshafen benötigt, um die Dienpolymerisation, z.B. für die Kautschukherstellung, zu evaluieren.<sup>[15]</sup> Staudingers grundlegende Arbeiten über Explosionsn beim Mischen von Alkalimetallen mit Halogenverbindungen haben Eingang in alle modernen Handbücher und Sicherheitsanweisungen der Organischen Chemie gefunden. Staudinger erkannte, dass viele anorganische und organische Halogenverbindungen mit

Alkalimetallen Systeme bilden, die extrem stoßempfindlich sind. Geringfügige Erschütterungen dieser Mischungen reichen aus, um heftige Explosionen auszulösen. Deshalb dürfen Halogenverbindungen nicht durch Erhitzen über Alkalimetallen getrocknet werden. Nach Staudinger ist die Mischung aus Tetrachlormethan und Natrium-Kalium-Legierung 200-mal schlagempfindlicher als Knallquecksilber.<sup>[16-18]</sup> Die Anwendung als Explosivstoff und Initialzünder wurde von Staudinger in fünf Patentschriften angemeldet, doch war keine Verwertung möglich, da anders als mit Knallquecksilber Pikrinsäure und Dynamit nicht effektiv gezündet werden konnten.

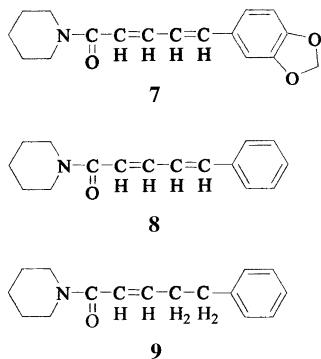
Im Jahr 1910 begann Staudinger mit seinen Arbeiten über niedermolekulare Wirkstoffe. Gemeinsam mit seinem Schüler L. Ruzicka (Nobelpreis für Chemie 1939) klärte er den Wirkstoff des „Dalmatiner Insektenpulvers“ (Pyrethrum) auf. Pyrethrum, ein Pulver aus feingemahlenen Blütenköpfen von *Chrysanthemum cinerariifolium* Bocc., wurde mit Petrolether extrahiert. Als sehr wirksame Insektengifte, geprüft an der gemeinen deutschen Küchenschabe (*Blatta germanica*), erwiesen sich die Ester der Cyclopropancarbonsäuren Chrysanthemumsäure (**4**) und Pyrethrinsäure (**5**) mit den Cyclopentenylalcoholen Pyrethrolon (**6**) und Cinerolon. Die natürlichen Pyrethrine Pyrethrin I und II sind Ester der (+)-trans-Säuren mit (+)-**6**. Die Konstitution der Cyclopropancarbonsäuren<sup>[19]</sup> wurde zweifelsfrei geklärt, während bei Pyrethrolon damals noch Unsicherheit über die Lage der OH-Gruppe und der Doppelbindungen in der Seitenkette bestand,<sup>[20]</sup> die erst später von anderen Gruppen ausgeräumt wurde. Die Pyrethrine sind außerordentlich wirksame Insektengifte, die bis heute große Bedeutung haben. Preiswerte Konkurrenten bei der Insektenvernichtung waren damals noch Hexachlorethan, Dichlorbenzole und später DDT, die heute verbannt sind. Staudingers Versuche, synthetische Pyrethrine herzustellen, scheiterten, da ihm zwar die Synthese von **4** und **5**, nicht aber die von Pyrethrolon (**6**) gelang. Seine Grundlagenforschung war Ausgangsbasis für die moderne Pyrethrin-Entwicklung und Insektenvernichtung.



**Schema 1.** Beispiele für die Staudinger-Reaktion.



Im ersten Weltkrieg herrschte Mangel an Rohstoffen, der die Surrogatforschung stimulierte. Auch hier konnte Staudinger beachtliche Erfolge erzielen. Bekannt sind sein synthetischer Pfeffer und seine Entdeckung des Kaffeearomas. Während des ersten Weltkriegs herrschte, verursacht durch die Seeblockade der Alliierten, in Deutschland akuter Pfeffermangel. Man suchte nach heimischen Ersatzstoffen für das Piperidinderivat **7**, das zu 7–10% im Pfeffer enthalten ist. Schneider und Staudinger erkannten, dass die Dioxomethylengruppe keinen Einfluss auf den Pfeffergeschmack hat und stellten das Piperidin **8** und das teilhydrierte Derivat **9** her,



die beide markanten Pfeffergeschmack aufwiesen und zum Patent angemeldet wurden.<sup>[21]</sup> Grundlegende Zusammenhänge zwischen Konstitution und Pfeffergeschmack wurden aufgeklärt.<sup>[22]</sup> Das hydrierte Derivat **9** kam 1917 als synthetischer Pfeffer in den Handel und machte den „Genuss“ der deutschen Rüben-Ersatznahrung in der Hungerszeit des ersten Weltkriegs etwas erträglicher. Im zweiten Weltkrieg wurde **8** von den Farbwerken Hoechst hergestellt. Nach Staudinger war der synthetische Pfeffer ein vollwertiger Ersatz, aber in Friedenszeiten gegenüber dem preiswerten Naturpfeffer ökonomisch nicht konkurrenzfähig.

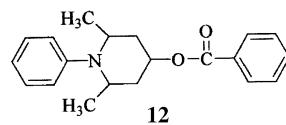
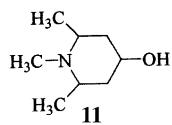
Staudinger widmete sich auch der Problematik des deutschen Kaffeemangels im ersten Weltkrieg. Es gelang ihm

gemeinsam mit Reichstein, aus gut geröstetem Kaffee im Hochvakuum rund 70 Aromastoffe abzudestillieren und zu isolieren. Zur allgemeinen Überraschung erwies sich unter dieser großen

Zahl von Aromastoffen Furfurylthiol (**10**) als besonders wirksam, obwohl es in konzentrierter Form recht unangenehm riecht. Durch das Mischen von über 40 Verbindungen und geeignete Verdünnung wurde ein typischer Kaffeegeruch erzielt. Gemeinsam mit der Internationalen Nahrungs- und Genussmittel AG in Schaffhausen, Schweiz, meldete Staudinger sowohl die Entaromatisierung als auch die Gewinnung des künstlichen Kaffeearomas zum Patent an.<sup>[23]</sup> Die Firma Haarmann&Reimer in Holzminnen brachte einige Jahre vor dem zweiten Weltkrieg Staudingers synthetisches Kaffeearoma als „Caffarom“ in den Handel; es gewann besonders in der Kriegszeit rasch an Bedeutung. Die grundlegenden Untersuchungen zum Kaffeearoma publizierte Staudinger nach dem zweiten Weltkrieg gemeinsam mit Reichstein.<sup>[24]</sup> Der Atropinmangel im ersten Weltkrieg veranlasste Staudinger, gemeinsam mit Reichstein 1,2,6-Trimethyl-4-hydroxypiperidin (**11**) als „offenkettiges Tropin“ und eine große Zahl seiner Derivate herzustellen und zu patentieren.<sup>[25]</sup> Diese Patente wurden der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel übertragen. Die Benzoesäureester, insbesondere das *N*-Phenylderivat **12**, erwiesen sich als lokalanästhe-

Zie. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts brachte die Suche nach vollsynthetischen Ersatzstoffen für Elfenbein, Naturseide und den kriegswichtigen Naturkautschuk erste große technische Erfolge und einen Wandel bei der Werk- und Effektstoffentwicklung. Die Geschichte der Entstehung der Polymerwissenschaften wurde von H. Morawetz in der *Angewandten Chemie* und in einem Buch umfassend dargestellt.<sup>[26]</sup> Noch im 19. Jahrhundert waren die Menschen auf Naturstoffe und chemisch abgewandelte Naturstoffe angewiesen. Ursprung der Kautschukindustrie war die Entdeckung von Charles Goodyear im Jahr 1839, dass die Schwefel-Vulkanisierung den klebrigen Naturkautschuk in hochelastische Materialien umwandelt.<sup>[27]</sup> Im Jahr

1833 beschrieb Braconnot<sup>[28]</sup> erstmals die Nitrierung von Cellulose und die heftige thermische Zersetzung der Nitrocellulose. Das Nitrierverfahren mit einer Schwefelsäure-Salpetersäure-Mischung wurde 1847 vom Basler Chemieprofessor Schönbein erheblich verbessert und war die Grundlage für die Herstellung der Schießbaumwolle, des rauchlosen Schießpulvers. Im



tisch wirksam. Staudingers Arbeiten zur Chemie kleiner Moleküle führten zu 215 Publikationen.

Bereits 1920 begann Staudinger seine Untersuchungen über den Bau ma-

kromolekularer Verbindungen, insbesondere von Polyoxyethylen, Kautschuk und Polystyrol. Im Jahr 1926 wechselte Staudinger an die Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (Nachfolge Heinrich Wieland), an der er bis 1951 dem Chemischen Laboratorium als Direktor vorstand und bis 1956 für die Leitung seines Instituts für Makromolekulare Chemie verantwortlich zeichnete. Dieser Wechsel nach Freiburg ging einher mit einem vollständigen Wechsel des Themas: Staudinger arbeitete in Freiburg fast ausschließlich über makromolekulare Verbindungen. Was hatte ihn veranlasst, den sicheren Hafen der Organischen Chemie und das etablierte Forschungsfeld der Chemie kleiner Moleküle zu verlassen und sich in das neue, damals risikoreiche Forschungsfeld der Makromoleküle vorzuwagen und sich heftigen Attacken und dem Spott der Fachkollegen auszusetzen?

### 3. Polymerisation und Staudingers Makromoleküle

Unterschied zur Cellulose ist die Nitrocellulose löslich und konnte daher für Beschichtungen genutzt werden.<sup>[29]</sup> Graf de Chardonnet konnte durch Extrusion von Nitrocelluloseslösungen in ein Wascherbad Synthesefasern spinnen, die der Naturseide sehr ähnlich sind.<sup>[30]</sup> Da Nitrocellulosefasern sehr leicht brennbar sind, entwickelte de Chardonnet mehrere Verfahren, die Nitrogruppen nach dem Spinnen abzuspalten, um so die erste vollwertige Kunstseide auf Cellulosebasis verfügbar zu machen.<sup>[31]</sup>

Der Durchbruch bei der Thermo-plastentwicklung kam im Jahr 1870, als Hyatt die Weichmacherwirkung von Campher entdeckte.<sup>[32]</sup> Durch Campher-zusatz konnte Nitrocellulose aus der Schmelze verarbeitet und geformt werden. Diese Entdeckung von Celluloid als künstlichem Elfenbein hat Tausenden von Elefanten das Leben gerettet. Aus weich gemachter Nitrocellulose wurden Kämme, Spielzeug, Zahnbürsten, künstliche Gebisse, Billardkugeln und Folien hergestellt. Anders als bei einer Billardkugel aus natürlichem Elfenbein reicht bei einer aus Celluloid jedoch bereits der Kontakt mit einer brennenden Zigarette, um sie in die Luft zu sprengen.<sup>[33]</sup> Celluloidfilme erwiesen sich als ausgezeichnete Träger für photographische Schichten. Die Explosionsneigung von Celluloid und die leichte Entflammbarkeit der Nitrocellulose waren jedoch für zahlreiche Brände in Kinos verantwortlich, in denen Anfang des 20. Jahrhunderts Celluloidfilme vorgeführt wurden. Zudem war die Lebensdauer der Celluloidfilme wegen ihrer Versprödung sehr begrenzt.<sup>[34]</sup> Der eigentliche Durchbruch in der technischen Polymerchemie ereignete sich zu Beginn des 20. Jahrhunderts, als Baeckeland 1907 die Kondensation von Phenol und Formaldehyd so steuerte, dass sich in Gegenwart von Säurekatalysatoren zunächst schmelzbare Novolake bildeten, die dann mit Formaldehyd oder Urotropin vernetzt wurden.<sup>[35]</sup> Baeckelands Phenolharz-Duroplaste wurden unter dem Handelsnamen Bakelit in den Markt eingeführt. Diese ersten vollsynthetischen Kunststoffe erwiesen sich als ausgezeichnete Isolatoren und kamen gerade rechtzeitig auf den Markt, um der Elektrotechnik und der Elektrifizierung zum Siegeszug zu verhelfen. Das molekulare Bauprinzip der Natur-

stoffe und ihrer Ersatzstoffe sowie der neuen Kunststoffe war zu Beginn des 20. Jahrhunderts noch weitgehend unbekannt, obwohl die Produkte in der Technik bereits erfolgreich empirisch optimiert und zur Marktreife geführt wurden.

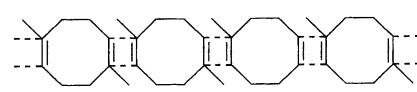
Die Begriffe Polymer und Polymerisation waren lange vor Staudinger geprägt worden, hatten aber damals noch eine andere Bedeutung. Erstmals findet sich der Begriff „polymer“ im Jahr 1833. Nach Berzelius sind polymere Zustände oder Polymere dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen gleicher Zusammensetzung unterschiedliche Eigenschaften haben können.<sup>[36]</sup> Dieser Begriff hatte nichts mit dem heutigen Polymerbegriff und langen Polymerketten zu tun. Er war unscharf definiert und umfasste Isomere, Homologe und Polymorphien. Berthelot berichtete 1866, dass Acetylen beim Erhitzen die Polymere Benzol und Styrol bildet.<sup>[37]</sup> Damals stand der Begriff Polymer für Verbindungen mit höherer relativer Molekülmasse und der gleichen Elementzusammensetzung, ohne irgendeinen Bezug zur Moleküllstruktur, zur tatsächlichen Molekülmasse und zu den chemischen Bindungen zu haben.

Der Begriff der Polymerisation wurde 1863 von Berthelot geprägt.<sup>[38]</sup> Nach ihm sollten alle Moleküle (heute würde man ungesättigte Verbindungen sagen), die Wasserstoff, Chlor oder Wasser addieren, auch sich selbst addieren können. Bereits 1853 hatte Berthelot Pinen thermisch und katalytisch polymerisiert<sup>[39]</sup> und 1869 publizierte er seine Arbeiten zur Polymerisation von Ethylen, Propylen, Penten und Pinen.<sup>[40]</sup> Aus Ethylen erhielt er über einem Alkalimetall hochsiedende Alkene wie Hexadecen, die er mit seiner Wortneuschöpfung als Polyethylen bezeichnete. Propylen wurde über Schwefelsäure zu Alkenfraktionen mit Siedetemperaturen von 200–220 und 260–280°C „polymerisiert“. Den Begriff Oligomer findet man erst in der Literatur der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts.<sup>[41]</sup> Festes Polyethylen (Polymethylen), das dem 1953 von Ziegler katalytisch hergestellten linearen Polyethylen hoher Dichte entsprach, erhielten von Pechmann 1899<sup>[42]</sup> sowie Bamberger und Tschirner 1900<sup>[43]</sup> durch Polymerisation von Diazomethan. Die technische Bedeutung dieser Erfindung und das Vorhanden-

sein langer Polymerketten wurden damals noch nicht erkannt. Auch bei Berthelot blieben die Natur der chemischen Bindungen und die Molekülmassen seiner Polymere weitgehend unklar.

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts basierte die gängige Lehrmeinung auf der Kolloidchemie, die Graham 1861 begründet hatte.<sup>[44]</sup> Man nahm an, dass Nebenvalenzbindungen und micellare Selbstorganisation für die Eigenschaften von Polymeren verantwortlich seien. Zudem lehnten in den zwanziger Jahren des 20. Jahrhunderts viele führende Kristallographen die Existenz hochmolekularer Polymere mit kovalenter Monomerverknüpfung vehement ab. Damals glaubte man, dass das gesamte Polymermolekül in die Elementarzelle passen müsse und die Dimensionen der experimentell bestimmten kristallographischen Elementarzellen viel zu klein für hochmolekulare Polymerketten seien. Beispielsweise berechnete Brill im Jahr 1923 aus den Dimensionen der Elementarzelle kristalliner Proteine, dass die Proteinnolekülmassen zwischen 500 und 600 g mol<sup>-1</sup> liegen sollten.<sup>[45]</sup> Erst später erkannte man, dass nur Segmente der Polymerkette in der Elementarzelle anzutreffen sind.

Man sollte auch nicht vergessen, dass heute etablierte Molekül- und Strukturbegriffe vor hundert Jahren neuartig waren. Deshalb findet man bei Strukturvorschlägen für Polymere zu Beginn des 20. Jahrhunderts vielfach Monomerbausteine, die über Nebenvalenzbindungen polymerisieren. Ein prominentes Beispiel ist der Strukturvorschlag von Harries für den Naturkautschuk.<sup>[46]</sup> Da er nach der Ozonolyse von Naturkautschuk ausschließlich Lävulin-aldehyd vorfand, folgerte Harries, dass Kautschuk aus Dimethylcyclooctadienringen aufgebaut sei und die Polymerisation durch die Assoziation der Doppelbindungen, d. h. durch Nebenvalenzbindungen, zu erklären sei (13). Diese Vorstellung war in Einklang mit Thieles Partialvalenztheorie, die den C-Atomen von Kohlenstoffdoppelbindungen eine Bindungsaffinität („Partialvalenz“) zu-



13

ordnete.<sup>[47]</sup> Bereits 1914 stellte Pickles diesen kolloidchemisch beeinflussten Strukturvorschlag in Frage, da Kautschuk durch Bromierung nicht abgebaut wird.<sup>[48]</sup> Er schlug zwar erstmals die kovalente Verknüpfung der Isoprenmoleküle vor, unterschätzte jedoch die Kautschukmolekülmassen und forderte die Bildung von cyclischen Polymeren ohne Endgruppen.

In der Proteinchemie wurden bereits in den ersten Jahren des 20. Jahrhunderts die Weichen für die modernen Strukturkonzepte von Biopolymeren gelegt. Im Jahr 1906 untersuchte Emil Fischer die Hydrolyse von Proteinen und postulierte, dass Proteine Polypeptide sind, die durch die kovalente Verknüpfung von Aminosäuren entstehen.<sup>[49]</sup> In einer aufwändigen Mehrstufen synthese baute Fischer eine Polypeptidkette mit 18 kovalent verknüpften Aminosäurebausteinen auf: LeuGly<sub>3</sub>-LeuGly<sub>3</sub>-LeuGly<sub>9</sub>.<sup>[50]</sup> Nach Fischer haben synthetische Polypeptide Eigenschaften, die denen der Proteine sehr ähnlich sind. Aber auch Fischer hatte noch im Jahr 1913<sup>[51]</sup> erhebliche Zweifel im Hinblick auf die Existenz relativer Molekülmassen  $> 4000 \text{ g mol}^{-1}$ , ganz in Einklang mit den damals etablierten Lehrmeinungen und in eklatantem Widerspruch zu Hermann Staudingers neuer Idee der hochmolekularen, kovalent verknüpften Makromoleküle.

Staudinger hatte in Karlsruhe und Zürich Erfahrungen mit der Polymerisation von Isopren, der Polyoxymethylen synthese und der Kautschukchemie gesammelt. Im Jahr 1920 zog er sein Fazit und postulierte in seiner berühmten Veröffentlichung in den *Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft* sein damals revolutionäres Konzept, dass hochmolekulare Polymerisationsprodukte wie Polyoxyethylene, Polystyrole, Polyvinylchloride, Polymalonaldehyde, Polyglycolide sowie Kautschuk (**14**) und ähnliche Verbindungen aus langen Kettenmolekülen aufgebaut sind, bei denen Hunderte von Grundmolekülen (heute würden wir Monomere sagen) durch Hauptvalenzbindungen chemisch verknüpft sind.<sup>[52]</sup> Zunächst blieb Staudinger den zündenden experimentellen Nachweis schuldig. Viele seiner Kollegen teilten seine Auffassungen nicht. In seinen *Arbeitserinnerungen* verweist Staudinger auf den freundschaftlichen



Rat von H. Wieland: „*Lieber Herr Kollege, lassen Sie doch die Vorstellung mit den großen Molekülen, organische Moleküle mit einem Molekulargewicht über 5000 gibt es nicht. Reinigen Sie Ihre Produkte, wie z. B. den Kautschuk, dann werden diese kristallisieren und sich als niedermolekulare Stoffe erweisen.*“<sup>[53]</sup> Staudinger schreibt weiter: „*Diejenigen Fachgenossen, denen meine früheren Publikationen auf dem Gebiet der niedermolekularen Chemie bekannt waren, fragten mich, warum ich diese schönen Arbeitsgebiete verlasse und mich mit so unerfreulichen und wenig definierbaren Verbindungen, wie mit Kautschuk und synthetischen Polymeren, beschäftigte, deren Verhalten man damals vielfach als Schmierchemie bezeichnete.*“<sup>[54]</sup>

Staudinger erkannte schon damals das hohe Potenzial dieser „Schmierchemie“, stellte sich den wissenschaftlichen Herausforderungen und besaß die Zivilcourage, sein angestammtes Fachgebiet völlig aufzugeben und ab 1926 in Freiburg fast ausschließlich Forschungen über Polymere voranzutreiben. Diese bemerkenswerte Entscheidung für die thematische Neuausrichtung seiner Forschung bedeutete zugleich den Beginn eines Jahrzehntelangen Kampfes, da sich Staudinger erheblicher Opposition und harschen Attacken seiner prominenten Kollegen aus zahlreichen Disziplinen und der Wächter der etablierten Lehrmeinungen ausgesetzt sah. Abbildung 1 zeigt Hermann Staudinger mit dem Moleküllmodell eines Makromoleküls in der von ihm favorisierten Gestalt eines steifen Stäbchens.

Erster und sehr zentraler Beweis für die Existenz von hochmolekularen Polymerketten war die Hydrierung von Na-

turkautschuk, die Staudinger gemeinsam mit Fritschi durchführte.<sup>[55]</sup> Bei der Hydrierung der Doppelbindungen entstanden keine flüchtigen cyclischen Kohlenwasserstoffe, wie nach der Struktur **13** zu erwarten gewesen wäre. Da der Hydrokautschuk keine Doppelbindungen aufwies, folgerte Staudinger, dass auch dieses polymeranaloge Derivat hochmolekular sein musste. In der Veröffentlichung von 1922 prägte er den Namen Makromoleküle für hochmolekulare Polymere mit kovalenten Bindungen im Polymerrückgrat. Im Jahr 1924 präzisierte er die Definition von Makromolekülen: „*Für solche Kolloidteilchen, bei denen das Molekül mit den Primärteilchen identisch ist, bei dem also die einzelnen Atome des Kolloidmoleküls durch normale Valenzbindung gebunden sind, schlagen wir zum Unterschied die Bezeichnung Makromolekül vor.*“<sup>[56]</sup> Ende der zwanziger Jahre wurde dieses Konzept der Makromoleküle durch umfangreiche Viskositätsmessungen weiter experimentell untermauert.

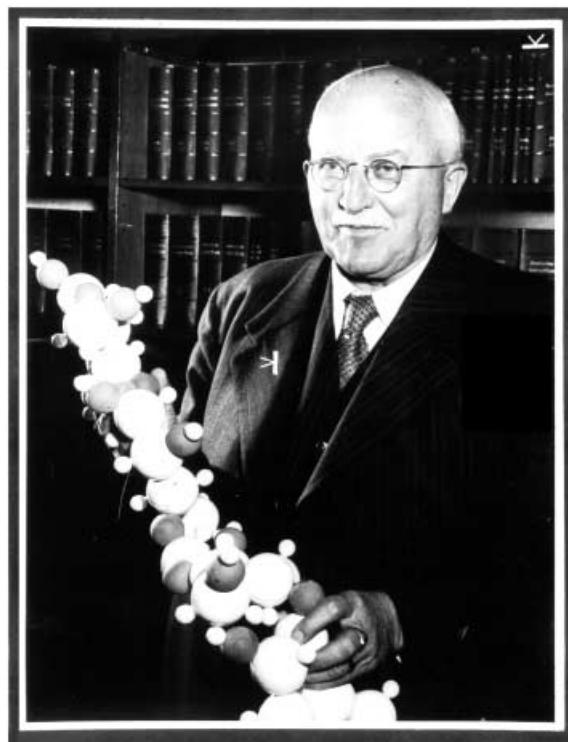


Abbildung 1. Hermann Staudinger (1881–1965).

Bekannt wurden später Staudingers Viskositätsge setz<sup>[57]</sup> und der Staudinger-Index, der mit der relativen Molekülmasse korreliert. Später stellten Mark und Houwink Korrelationen sowohl mit der relativen Molekülmasse als auch mit der Konformation der Polymerketten her. Unterstützung kam auch durch Fortschritte in der Polymeranalytik, z.B. Molekülmassenbestimmung mittels Ultrazentrifuge, Membran osmose und Lichtstreuung. Die röntgenographischen Untersuchungen an kristallinem Polyoxymethylen und an Polyoxymethyleneinkristallen in Staudingers Gruppe konnten den schlüssigen Nachweis erbringen, dass diese Verbindung aus langen Kettenmolekülen besteht, obwohl nur vier CH<sub>2</sub>O-Gruppen in der Elementarzelle anzutreffen sind.<sup>[58]</sup>

Bei den physikalischen Eigenschaften von Polystrol erkannte Staudinger sowohl den Einfluss des Polymerisationsgrades als auch die Rolle von Diastereoisomerie (heute würden wir dazu Stereoregularität sagen),<sup>[59]</sup> lange bevor G. Natta zwischen ataktischen und isaktischen Polymeren unterschied und die stereospezifische Polymerisation entdeckte. Staudinger betrachtete Polyoxymethylen als Modell für Cellulose und Polystyrol als Modell für Kautschuk. In den dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts hatte sich Staudingers Konzept der Makromoleküle in Wissenschaft und Technik durchgesetzt. Molekulares Werkstoffdesign bereicherte die früher weitgehend empirische Materialentwicklung entscheidend. In rascher Folge wurden neue Kunststoffe in technischen Verfahren produziert. Prominente Beispiele aus den zwanziger und dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts sind Polystrol, Polyvinylchlorid, Hochdruck-Polyethylen, Polyester und Polyamid („Nylon“). Staudinger führte umfangreiche Arbeiten über Polymersynthese, Konstitutionsaufklärung, Polymerisationsmechanismus, Polymeranalytik und Steuerung von Polymereigenschaften durch. Diese Arbeiten über Makromoleküle sind in 644 Publikationen zusammengefasst.

Nach zahllosen Rededuellen auf Tagungen, hitzigen Debatten und engagiertem Werben für seine Makromoleküle fand Hermann Staudinger Anerkennung und wurde 1953 durch die Verleihung des Nobelpreises für Che-

mie geehrt. Prof. A. Fredga, Mitglied des Nobel-Komitees, fasste Staudingers Leistungen und die stürmische Pionierzeit der Polymerwissenschaften treffend zusammen: „*It is no secret that for a long time many colleagues rejected your views which some of them even regarded as abderitic. This was understandable perhaps. In the world of high polymers almost everything was new and untried. Long standing, established concepts had to be revised or new ones created. The development of the macromolecular science does not present a picture of a peaceful idyll.*“<sup>[1]</sup>

#### 4. Hermann Staudinger, Technik und Gesellschaft

Hermann Staudinger hatte klare Visionen, um das neue Forschungsfeld der Makromolekularen Chemie und der Polymerwissenschaften zu etablieren und weiter voranzubringen. Im Jahr 1940 gründete er in Freiburg das Institut für Makromolekulare Chemie als erstes europäisches Forschungsinstitut, das sich ausschließlich der Polymerforschung widmete. Als Plattform für den Austausch wissenschaftlicher Ergebnisse im neuen Forschungsfeld gründete Staudinger 1943 die erste Polymerzeitschrift, das *Journal für makromolekulare Chemie*, hervorgegangen aus dem *Journal für praktische Chemie*, dessen Redaktion Staudinger 1939 vom Verlag Barth in Leipzig übernommen hatte. Nach dem zweiten Weltkrieg erschien Staudingers Zeitschrift unter dem Titel *Die makromolekulare Chemie*<sup>[60]</sup> im Basler Verlag von Wepf & Co.; heute wird sie bei Wiley-VCH unter dem Titel *Macromolecular Chemistry and Physics* herausgegeben und hat eine Reihe von Schwesterzeitschriften erhalten.<sup>[61]</sup> In vielen Lehrbüchern machte Staudinger die Polymerwissenschaften für Fachwissenschaftler und Studierende zugänglich.<sup>[59,62]</sup> Im Förderverein seines Instituts begleiteten ihn Vertreter der Industrie in einer frühen Form der „public-private partnership“ und standen ihm in politisch schwieriger Zeit bei. Bereits 1950 öffnete Staudinger sein Institutskolloquium für Teilnehmer von anderen Hochschulen und der Industrie. Staudingers „Makromolekulares Kolloquium“ ist heute mit jährlich rund 600 bis

700 Teilnehmern die größte nationale Fachtagung der Polymerwissenschaften in Deutschland.

Staudinger war sich bewusst, dass technischer Fortschritt eng mit gesellschaftlichem Wandel verknüpft ist und dass gerade die Chemie das Leben der Menschen massiv beeinflusst. Er hielt es für seine Pflicht, sich mit den Auswirkungen der naturwissenschaftlichen Forschung auf den gesellschaftlichen Wandel auseinanderzusetzen und ging in seinen Vorlesungen ausführlich auf wirtschaftliche und kulturelle Konsequenzen der modernen Technik ein. Er entwickelte ein eigenes Modell, um die Potenziale der Technik zu quantifizieren. Sein Ansatz war einfach: Ohne Technik war der Mensch der Antike auf seine eigene Arbeitskraft und die Mitwirkung von Sklaven angewiesen. Mit der Entwicklung der Technik stehen ihm unsichtbare technische Hilfskräfte zur Verfügung, die Staudinger als „technische Sklaven“ bezeichnete. Die Zahl dieser technischen Sklaven berechnete er aus der Kohle- und Erdölförderung, der Wasserkraft sowie der Eisengewinnung, die er in Energie, damals gemessen in „Pferdekraftjahren“, pro Kopf der Bevölkerung umrechnete. Durch Vergleich dieser technischen Kraft mit der PS-Jahresleistung eines Menschen erhielt er die Zahl der technischen Sklaven, über die dieser Mensch pro Jahr verfügt. Mithilfe der Zahl der Pferdekraftjahre oder der technischen Sklaven konnte Staudinger sowohl die volkswirtschaftlichen als auch die militärischen Potenziale einzelner Länder vergleichen. Seine Ideen hat er erstmals 1917 in der *Friedens-Warte* publiziert<sup>[63]</sup> und nach dem zweiten Weltkrieg in seinem Buch *Vom Aufstand der technischen Sklaven* zusammengefasst.<sup>[64]</sup>

Seine Berechnungen im Jahr 1917 führten Staudinger zu dem Schluss, dass durch den Kriegseintritt der USA das Kräfteverhältnis massiv zu Ungunsten von Deutschland verschoben wurde, obwohl damals der Glaube an den Sieg in Deutschland nach der Niederlage Russlands noch ungebrochen war und militärische Potenziale allein anhand der auf beiden Seiten noch ausgeglichenen Zahl an Soldaten, Kanonen und Flugzeugen abgeschätzt wurden. Staudinger informierte das deutsche Oberkommando und regte sofortige Frie-

densverhandlungen und die Beendigung des Krieges an, der seiner Meinung nach schon 1917 nicht mehr zu gewinnen war. Obwohl seine Ergebnisse von offizieller deutscher Seite geprüft wurden, fand er kein Gehör. Erst nach dem Ende des zweiten Weltkriegs zeigte Staudinger, dass sich mit der Zahl der technischen Sklaven auch die Wende dieses Krieges 1943 nach dem deutschen Angriff auf die industrialisierte Sowjetunion und dem Kriegseintritt der USA vorhersagen hätte lassen. Das Nazi-Regime hatte Staudinger im Griff, und er erwog erst gar nicht, seine Ideen in der Öffentlichkeit zu verbreiten. Nach dem zweiten Weltkrieg machte er sich auch Gedanken über die Auswirkungen der Atomkraft, die ebenfalls in seinem Buch ausgeführt sind. Die Schlussfolgerungen Hermann Staudingers für das Zeitalter der Technik und der Atomkraft sind bemerkenswert: Ohne Technik musste der Mensch Kriege um Lebensräume und sein Überleben führen, mit der Technik gibt es keinerlei Gründe mehr für Kriege, da die Technik die Lebensverhältnisse sichern kann. Deshalb muss nach Staudinger die höchste Priorität auf der Friedenssicherung liegen, um einen „Aufstand der technischen Sklaven“ zu verhindern und die immer stärker wachsende Zahl der technischen Sklaven, d.h. der technischen Möglichkeiten, zum Wohl der Menschheit zu beherrschen. Es ist zu verstehen, dass Staudingers Pazifismus im Deutschland der Weltkriege und der Zeit des Kalten Krieges nicht gefragt war. Staudingers Ansichten zur Friedensfrage und zur Rolle der Technik gerieten leider in Vergessenheit.

Staudinger bewies in der Zeit des ersten Weltkriegs bemerkenswerte Zivilcourage. In seinem in französischer Sprache abgefassten Beitrag für eine Publikation des Roten Kreuzes machte er seine Gedanken über die Rolle der modernen Technik im Krieg öffentlich.<sup>[65]</sup> Staudinger wandte sich mit Nachdruck gegen die Entwicklung von Giftgasen für Massenvernichtungswaffen und wies ausdrücklich auf das durch Chemiewaffen verursachte unerträgliche menschliche Leid hin. Er stellte sich damit offen gegen Fritz Haber, einen guten Freund aus seiner Karlsruher Zeit, der in Deutschland die Chemiewaffenprogramme mit dem Militär vor-

antrieb und diese Forschung auch nach dem Ende des ersten Weltkriegs unter dem Deckmantel der Schädlingsbekämpfung weiter betrieb.

In der Zeit des deutschen Patriotismus und der deutschen Kriegseuphorie im ersten Weltkrieg stand Staudinger mit seiner Aufforderung zum Frieden und seiner Antichemiewaffen-Haltung allein auf weiter Flur. Seine vaterländische Gesinnung wurde in Deutschland seit damals offen angezweifelt. Bevor er 1926 nach Freiburg berufen wurde, musste er einer Freiburger Fakultätskommission seine politische Einstellung zu Deutschland darlegen. Kurz nach der Machtübernahme durch die Nazis empfahl im Jahr 1934 der damalige Rektor der Freiburger Universität und bekannte Philosoph Martin Heidegger die Entfernung von Hermann Staudinger aus dem Staatsdienst, da er dessen Staats- und Parteitreue anzweifelte. Staudinger wurde von der Gestapo vernommen und musste beim Ministerium sein Blanko-Entlassungsgesuch unterzeichnen, das dann als Faustpfand diente, um ihn von regimefeindlichen Aktionen abzuhalten. In dieser Zeit wurden ihm zudem Auslandsreisen verboten, was seine wissenschaftlichen Aktivitäten massiv behinderte und mit vielen Demütigungen verbunden war. Staudingers Zeit im Dritten Reich wurde von Priesner ausführlich beschrieben.<sup>[5g]</sup> Am 27. November 1944 wurden die Stadt Freiburg und Staudingers Institut durch einen Bombenangriff der Alliierten völlig zerstört. Mit dem Fall des Dritten Reichs lag auch Staudingers Institut in Schutt und Asche und musste mühsam wieder aufgebaut werden.

Staudinger wurde bei seinen Arbeiten durch seine zweite Frau Magda unterstützt (Abbildung 2). Nach seinem Tod am 8. September 1965 engagierte sie sich weiter für sein Werk. Seit 1961 war sie Mitglied der deutschen UNESCO-Kommission. Sie befasste sich mit Umweltfragen, lange bevor man in Deutschland eine „grüne Bewegung“ antreffen konnte. Ihr besonderes Engagement galt der Schaffung und dem Ausbau des UNESCO-Programms „Der Mensch und die Biosphäre“.



Abbildung 2. Hermann Staudinger und seine Frau Magda (aus Lit. [4]).

## 5. Fazit

Staudingers Arbeiten über niedermolekulare und hochmolekulare Verbindungen führten zu 859 Publikationen, darunter 51 Patente. Während einige seiner Patente über niedermolekulare Verbindungen Grundlage von Handelsprodukten wie dem künstlichen Pfeffer- und Kaffearoma waren, sucht man vergeblich nach dem kommerziellen „Staudinger-Kunststoff“. Trotzdem hat Staudinger mit seiner Grundlagenforschung massiven Einfluss auf die technische Entwicklung der Polymere ausgeübt. Viele seiner Schüler und Mitarbeiter, z.B. A. Steinhofer bei der BASF AG in Ludwigshafen, G. Bier bei der Hoechst AG in Frankfurt-Hoechst, H. Schnell bei der Bayer AG und H. Batzer bei der Ciba-Geigy AG in Basel, koordinierten in leitenden Positionen den Technologietransfer und die industrielle Nutzawendung der Polymerchemie. Staudingers unermüdliches Werben für sein Konzept der Makromoleküle beeinflusste weltweit das Denken von Chemikern in der Industrie, darunter auch Wallace Carothers bei DuPont in den USA. Dank Staudingers Pionierleistungen trat molekulares Werk- und Effektstoffdesign an die Seite der früher favorisierten Empirie. Am 19. April 1999 ehrte die American Chemical Society gemeinsam mit der Gesellschaft Deutscher Chemiker Staudingers Laboratorium in Freiburg als „International Historic Chemical Landmark“. Am Eingang des Insti-

tuts für Makromolekulare Chemie („Hermann-Staudinger-Haus“) wurde eine Bronzeplakette mit folgendem Text angebracht (Abbildung 3): „Dieses Gebäude wurde nach Hermann Staudinger benannt, der in Freiburg von 1926 bis 1956 seine bahnbrechenden Forschungsarbeiten über Makromoleküle durchführte. Seine Theorien über die polymere Struktur von Fasern und Kunststoffen sowie seine späteren Untersuchungen von biologischen Makromolekülen bildeten die Grundlage für unzählige moderne Entwicklungen in den Material- und Biowissenschaften und für das rasante Wachstum der Kunststoffindustrie. Für seine Arbeit auf dem Gebiet der Polymere erhielt Staudinger 1953 den Nobelpreis für Chemie.“

Die Visionen Hermann Staudingers in Wissenschaft und Technik sind auch heute noch hochaktuell. Sein Bauplan wird intensiv genutzt, um High-Tech-Werk-, -Wirk- und -Effektstoffe für moderne Technologien bereitzustellen. Innovative Polymerisationsverfahren und die Entwicklung der programmier-ten biotechnologischen Polymerisatio-nen bieten völlig neue Chancen für das molekulare Polymerdesign. In der Nanotechnologie lernt man erst heute, Staudingers Bauprinzip zu nutzen und nanometergroße Moleküle und Nanopartikel gezielt zu komplexen dreidimensionalen Strukturen zu verknüpfen.

Staudinger hatte mit seinen Makromolekülen auch die interessante Klasse der Nanomoleküle entdeckt, die erst jetzt intensiv erforscht werden. Auch heute braucht die Wissenschaft und Technik Menschen wie Hermann Staudinger, die querdenken, aus der Sicht des Verwaltungsmenschen unbequem sind, etablierten Lehrmeinungen mutig entgegen-treten, Partnerschaften mit der Wirt-schaft eingehen, Sinn für nachhaltige Entwicklungen haben und der Wissen-schaft und Wirtschaft neue Impulse ver-mitteln.

- 18, 250–271; b) „Hermann Staudinger zum Gedenken“: H. F. Mark, *Naturwissenschaften* **1966**, 53, 93; „Hermann Staudinger zu Technik und Politik“: H. Sachsse, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1984**, 32, 974–976; c) „Hermann Staudinger“: A. Steinhofer, *Chem. Unserer Zeit* **1967**, 1, 123–125; d) „Hermann Staudinger“: V. E. Yarsley in *Pioneers of Polymers*, The Plastics and Rubber Institute, London, **1981**; e) „Hermann Staudinger – zu seinem 80. Geburtstag“: E. Trommsdorff, *Chem.-Ztg.* **1961**, 85, 173–220; f) „Makromolekulare Gerontographie“: D. G. Hummel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1981**, 29, 169–171; g) „Hermann Staudinger und die makromolekulare Chemie in Freiburg“: C. Priesner, *Chem. Unserer Zeit* **1987**, 21, 151–160; h) „Hermann Staudinger und die Ent-wicklung der Makromolekularen Chemie“: R. Mülhaupt, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1999**, 47, 413–418; i) „The Foundation of Polymer Science by Hermann Staudinger“: R. Mülhaupt, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, NIL5–NIL8; j) „Hermann Staudinger (1881–1965, Nobelpreis für Chemie: 1953) – Makro-moleküle oder Polymere? Ein Professo-renleben im Oerstedschen Gesetz des Umfelds, Jubiläumsfeiern – selbstbe-stimmter Anlass kultureller Frömmig-keit“: L. Jaenicke, *BIOspektrum* **2003**, 9, 601–604.
- [6] H. Staudinger, *Anlagerung des Malon-esters an ungesättigte Verbindungen*, Dissertation, Universität Halle, **1903**.
- [7] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, 38, 1735–1739.
- [8] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 619–635.
- [9] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 635–646.
- [10] H. Staudinger, E. Hauser, *Helv. Chim. Acta* **1921**, 4, 861–886.
- [11] Y. G. Gololobov, I. N. Zhmurova, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1981**, 37, 437–472.
- [12] In der Literatur (Scifinder, Zugriff am 22. August 2003) finden sich 412 Zitate zur Staudinger-Reaktion. Neben Staudingers Phosphazensynthese aus Aziden wird auch Staudingers Synthese von  $\beta$ -Lactamen über die [2+2]-Cycloaddition von Iminen an Ketene als Staudinger-Reaktion bezeichnet, z.B.: a) B. C. Bo-rer, D. W. Balogh, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 1039–1040; b) G. I. Georg, P. M. Mashava, E. Akgun, M. W. Mil-stead, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 3151–3154; c) I. Banik, L. Hackfeld, B. K. Banik, *Heterocycles* **2003**, 59, 505–508; d) E. Hevia, J. Perez, V. Riera, D. Miguel, P. Campomanes, M. I. Menen-dez, T. L. Sordo, S. Garcia-Granda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3706–3707.



**Abbildung 3.** Plakette an Staudingers Laboratorium als International Historic Chemical Landmark. Die Idee hinter diesem Programm wird beispielsweise auf der Website <http://nasw.org/users/randywedin/Millennium2/IChCAnnualreport.pdf> erläutert.

- [13] H. Staudinger, H. W. Klever, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, 44, 2212–2215.
- [14] a) H. Staudinger, D.R.P. 257640, **1910**; b) H. Staudinger, D.R.P. 264923, **1911**.
- [15] A. Holt, *Z. Angew. Chem.* **1914**, 27, 153.
- [16] H. Staudinger, *Z. Angew. Chem.* **1922**, 35, 657–659.
- [17] H. Staudinger, *Z. Elektrochem.* **1925**, 31, 549–552.
- [18] H. Staudinger in Lit. [4], Kap. VII, S. 46.
- [19] H. Staudinger, L. Ruzicka, *Helv. Chim. Acta* **1922**, 7, 201–211.
- [20] H. Staudinger, L. Ruzicka, *Helv. Chim. Acta* **1922**, 7, 212–235.
- [21] a) H. Staudinger, Schweizer Patent P94436, **1919**, Priorität 30. März 1916; b) H. Staudinger, D.R.P. 384295, **1920**; ungarische Priorität 10. Oktober 1916.
- [22] a) H. Staudinger, H. Schneider, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1923**, 56, 699–711; b) H. Staudinger, F. Müller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1923**, 56, 711–715.
- [23] a) H. Staudinger (Internationale Nahrungs- und Genussmittel AG), EP 246454, **1926**; b) H. Staudinger (Internationale Nahrungs- und Genussmittel AG), EP 286152, **1927**; c) H. Staudinger, D.R.P. 457266, **1925**; d) H. Staudinger, T. Reichstein (Internationale Nahrungs- und Genussmittel AG), AP 4448/1926, **1926**; e) H. Staudinger, T. Reichstein, AP 1715795, **1927**.
- [24] a) T. Reichstein, H. Staudinger, *Angew. Chem.* **1950**, 62, 292; b) T. Reichstein, H. Staudinger, *Experientia* **1950**, 6, 280; c) T. Reichstein, H. Staudinger, *Ciba Z. 1951*, 127, 4692–4694.
- [25] a) H. Staudinger, D.R.P. 436442, **1924**; b) H. Staudinger, D.R.P. 451731, **1924**.
- [26] „Schwierigkeiten bei der Durchsetzung des Polymerbegriffs – ein Essay“: H. Morawetz, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 95–100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 93–97; H. Morawetz, *Polymers: The Origins and the Growth of a Science*, Wiley-Interscience, New York, **1985**.
- [27] a) C. Goodyear, *Gum-Elastic and Its Varieties with a Detailed Account of Its Applications and Uses*, New Haven, **1855**; b) R. F. Wolf, *India Rubber Man: the Story of Charles Goodyear*, Caxton Printers, Caldwell, ID, **1939**.
- [28] H. Braconnot, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1833**, 7, 242–245.
- [29] D. R. Wiggam, W. E. Gloor, *Ind. Eng. Chem.* **1934**, 26, 551.
- [30] H. de Chardonnet, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1887**, 105, 899.
- [31] a) H. de Chardonnet, Fr.-Pat. 203202, **1890**; b) V. Hottenroth, *Die Kunstseide*,
- Hirzel, Leipzig, **1926**; englische Übersetzung: *Artificial Silk*, Pitman, London, **1928**; c) *Technologie der Textilfasern*, Vol. 7 (Hrsg.: R. O. Herzog), Springer, Berlin, **1927**.
- [32] J. W. Hyatt, I. J. Hyatt, US-Pat. 105338, **1870**.
- [33] M. Kaufman, *The First Century of Plastics, Celluloid and its Sequel*, The Plastics and Rubber Institute, London, **1963**.
- [34] W. E. Gloor in *Cellulose and Cellulose Derivatives* (Hrsg.: E. Ott), Interscience, New York, **1943**, Kap. 10.
- [35] a) L. H. Baekeland, US-Pat. 942699, **1907**; b) L. H. Baekeland, *Ind. Eng. Chem.* **1909**, 1, 202; c) L. H. Baekeland, *Ind. Eng. Chem.* **1909**, 1, 545.
- [36] J. Berzelius, *Jahresber. Fortschr. Phys. Wissenschaft* **1833**, 12, 63.
- [37] a) P. E. M. Berthelot, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1866**, 63, 479; P. E. M. Berthelot, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1866**, 63, 515; b) P. E. M. Berthelot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1866**, 6, 268; c) P. E. M. Berthelot, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1867**, 141, 173.
- [38] M. Berthelot, *Leçons de chimie professées en 1864 et 1865*, Société chimique de Paris, Paris, **1866**, S. 18–65 und S. 148–167.
- [39] a) M. Berthelot, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1853**, 36, 425; b) M. Berthelot, *Ann. Chim. Phys.* **1853**, 38, 38; c) M. Berthelot, *Ann. Chim. Phys.* **1853**, 39, 5.
- [40] M. Berthelot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1869**, 11, 4.
- [41] B. Helferich, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, 63, 989. Hier wurde die Silbe „oligo“, z.B. bei Oligosaccharid und Oligopeptid, erstmals verwendet, um diese Verbindungen von den entsprechenden hochmolekularen Polymeren zu unterscheiden.
- [42] H. von Pechmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, 31, 2640.
- [43] E. Bamberger, F. Tschirner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, 33, 955.
- [44] T. Graham, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1861**, 151, 183.
- [45] R. Brill, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1923**, 434, 204.
- [46] a) C. Harries, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, 35, 3256; b) C. Harries, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, 36, 1937; c) C. Harries, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, 37, 2708; d) C. Harries, *Angew. Chem.* **1907**, 20, 1265.
- [47] J. Thiele, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1899**, 306, 87.
- [48] S. S. Pickles, *J. Chem. Soc.* **1910**, 97, 1085.
- [49] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, 39, 530.
- [50] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, 40, 1754.
- [51] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, 46, 3288.
- [52] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1920**, 53, 1073–1085.
- [53] H. Staudinger in Lit. [4], S. 79.
- [54] H. Staudinger in Lit. [4], S. 77.
- [55] H. Staudinger, J. Fritschi, *Helv. Chim. Acta* **1922**, 5, 785–806.
- [56] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, 57, 1203–1208.
- [57] H. Staudinger, W. Heuer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, 63, 222–234.
- [58] H. Staudinger, H. Johner, H. Signer, G. Mie, J. Hengstenberg, *Z. Phys. Chem.* **1927**, 126, 425–448.
- [59] H. Staudinger, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen – Kautschuk und Cellulose*, Springer, Berlin, **1932**, S. 164.
- [60] Die erste Veröffentlichung in dieser Zeitschrift war „Makromolekulare Naturstoffe und makromolekulare synthetische Produkte“: H. Staudinger, *Makromol. Chem.* **1947**, 1, 7–21.
- [61] „The 60th Anniversary of the First Polymer Journal (‘Die Makromolekulare Chemie’): Moving to New Horizons“: I. Meisel, R. Mühlaupt, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 199–206.
- [62] W. Röhres, H. Staudinger, R. Vieweg, *Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, Band I*, J. F. Lehmann, München, **1939**; W. Röhres, H. Staudinger, R. Vieweg, *Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, Band II*, J. F. Lehmann, München, **1942**; H. Staudinger, *Über die makromolekulare Chemie*, Hans Ferdinand Schulz, Freiburg, **1939**; H. Staudinger, *Über die makromolekulare Chemie*, 2., verbesserte Aufl., Hans Ferdinand Schulz, Freiburg, **1954**; H. Staudinger, *Makromolekulare Chemie und Biologie*, Wepf&Co., Basel, **1947**.
- [63] H. Staudinger, *Friedens-Warte* **1917**, 19, 196.
- [64] H. Staudinger, *Vom Aufstand der technischen Sklaven*, Chamier, Essen, **1947**.
- [65] „La technique moderne et la guerre“: H. Staudinger, *Rev. Int. Croix-Rouge Geneve* **1919**, 1, 508–515.