

ozonid darstellen können, dessen Spaltungskurve und Zersetzungsprodukte ebenfalls schon vor vier Jahren genau festgelegt wurden. Wenn nun meine Anschauung richtig ist, daß der Isoprenkautschuk, sowohl der natürliche wie der künstliche, durch die Einwirkung des Ozons zum Diozonid des 1.5-Dimethylcycloooktadien abgebaut wird, so müßte der homologe Butadienkautschuk sich analog verhalten und durch das gleiche Reagens zum Diozonid des 1.5-Cycloooktadiens depolymerisiert werden, d. h., das auf diesem Wege gewonnene Diozonid muß identisch mit dem aus Pseudopelletierin dargestellten 1.5-Cycloooktadiendiozonid sein. Dieser Nachweis war zuerst sehr schwierig, hat sich aber schließlich doch durch die Materialunterstützung der Elberfelder Farbenfabriken, für die ich auch an dieser Stelle bestens danke, durchführen lassen. Die Körper zeigen an sich die größte Ähnlichkeit miteinander. Die beiden Spaltungskurven weisen zwar eine Abweichung beim ersten Punkte auf, welche aber innerhalb der Versuchsfehler liegt, da vorläufig kein völlig reiner Kautschuk zur Verfügung stand. Die Spaltungsmengen an Succindialdehyd sind identisch. Damit wäre der Beweis erbracht, daß der Achtkohlenstoffring in den Kautschukarten enthalten ist.

Nun lassen sich auch die Beziehungen des Kautschuks zur Guttapercha erklären. Nach neueren Untersuchungen von mir und Hagedorn sind die Diozonide und Dioxozonide aus beiden Verbindungen identisch. Abweichende frühere Befunde von mir rühren davon her, daß man damals noch nicht die verschiedene Wirkung von Rohozon und Reinozon kannte. Daraus läßt sich mit Bestimmtheit schließen, daß die Guttapercha weiter nichts ist als ein anderes Polymeres desselben Grundkohlenwasserstoffes, nämlich des Dimethylcycloooktadiens von anderer Molekulargröße als der Kautschuk.

Es bleibt also nur noch das Problem ungelöst, auf wissenschaftlichem Wege die Molekulargröße des Kautschuks und der Guttapercha zu bestimmen. Dasselbe wird aber vermutlich nur mit physikalisch-chemischen Methoden zu lösen sein, die indessen noch ihrer Ausarbeitung harren. Aber auch dieses vielleicht schwierigste Problem erscheint nicht nur für die Wissenschaft von großer Bedeutung. Es könnten sich hierbei doch noch Differenzen zwischen natürlichem und künstlichem Kautschuk ergeben. Ich möchte ausdrücklich hervorheben, daß ich bis jetzt nur einen einseitigen Identitätsnachweis geführt habe, nämlich den, daß natürlicher und künstlicher Kautschuk Polymerisationsprodukte desselben Grundkohlenwasserstoffes, des Dimethylcycloooktadiens, sind.

Hochansehnliche Festversammlung! Ich hoffe, daß es mir gelungen ist, Ihnen gezeigt zu haben, daß die Chemie des Kautschuks nicht mehr in demselben Dunkel wie vor zehn Jahren sich befindet, und daß sie auch seit meinem letzten Vortrage in Danzig nicht unwesentliche Fortschritte gemacht hat. Die wissenschaftliche Erforschung des Gebietes hat die Verwirklichung der technischen Darstellung dieses außerordentlich wichtigen Produktes vorbereiten helfen, und während die Nation in banger Sorge in den letzten Jahren zusehen mußte, wie ein wichtiges Kolonialland nach dem anderen von fremden Na-

tionen usurpiert wurde, bereitete sich in stiller, der großen Masse leider gänzlich unverständlicher Arbeit der Chemiker der industriellen Werke ein Ereignis vor, welches imstande ist, unser Vaterland zu entschädigen, weil wir einen der wichtigsten kolonialen Rohstoffe im eigenen Lande werden fabrizieren können. [A. 135.]

## Der synthetische Kautschuk<sup>1)</sup>.

### Vom Standpunkt der Technik.

Von Dr. FRITZ HOFMANN, Elberfeld.

(Eingeg. 7. 6. 1912.)

Eure königliche Hoheit!

Hochansehnliche Festversammlung! „Kunst und Natur sei eines nur.“ So wünschte es der auf seine Ideale bedachte Dichter. Die nüchterne Praxis freilich zeigt uns oft ganz andere Bilder; da sehen wir häufig genug die beiden in grimmer Fehde, und wer zumal in den Annalen unserer Wissenschaft blättert, der findet dort schwere Kämpfe verzeichnet, die die chemische Kunst mit der produktiven Natur ausgefochten hat, er findet aber auch die Kunde von schönen, glanzvollen Siegen der Chemie über die Natur. Was diesen Kämpfen ihre eigene Note verleiht, das ist der Umstand, daß sie zeigen, wie der menschliche Geist sich mehr und mehr von der Willkür der natürlichen Produktion unabhängig zu machen bestrebt ist. Eine Aufwärtsbewegung dürfen wir in diesen Siegen erblicken, die uns gestatten, aus unedlerem Material für die Kulturmenschheit wichtige Stoffe zu produzieren. Hatten diese Kämpfe sich zunächst auf dem Gebiete des Anorganischen bewegt, wie bei der Erzeugung der künstlichen Soda, so sind sie mit dem weiteren Ausbau der chemischen Wissenschaft und Technik ins Organische hinübergedrungen und haben hier im Alizarin und Indigo ihre glänzendsten Triumphe gefeiert.

Mir liegt es heute ob, Ihnen Bericht zu erstatten über eine neue Kriegslage, die in jüngster Zeit auf einem Gebiete entstanden ist, das für die Mehrzahl unserer Fachgenossen vor kurzem noch eine terra incognita war, zum mindestens ein Brachland, auf dem nur wenige Spezialisten sich gemüht haben, zu roden und zu ackern, und ein Gebiet, dessen Behandlung in den Lehrbüchern lebhaft an die früher so verbreiteten weißen Flecken auf der Landkarte von Afrika erinnerte. — Es geht um etwas Neues, um die technische Synthese eines Kolloids, und weil neben der zünftigen Wissenschaft die chemische Großindustrie pfadfindend und bahnbrechend diese Arbeiten gefördert hat und weil ihr die ersten praktischen Erfolge beschieden waren, so hat Ihr Vorstand beim heutigen Festtage neben den gefeierten Gelehrten auch dem Techniker das Wort verstattet. Ich bin mir der hohen Auszeichnung wohl bewußt und bitte Sie, meinen verbindlichsten Dank dafür entgegenzunehmen.

Wie die reine Wissenschaft an der Eroberung dieses neuen großen Gebietes ihre Kräfte mißt, zu

<sup>1)</sup> Vortrag gehalten in der Festsitzung der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker zu Freiburg i./Breisgau am 30. Mai 1912.

welchen Spekulationen ihr diese überaus schwierigen Arbeiten Anlaß gegeben, das haben Ihnen die interessanten Ausführungen des Vorredners dargeboten. Mir gestatten Sie wohl, einiges von der Bedeutung des Kautschuks für die Weltwirtschaft aufzuzeigen, die Stellung der Großindustrie gegenüber dieser neuen Riesenaufgabe zu präzisieren und endlich etwas von den Sorgen und Hoffnungen zu erzählen, die die Bearbeitung dieses Problems erweckt. Vorher aber möchte ich — um auch denen unter Ihnen, welche diesen Dingen ferner stehen, die Bildung eines eigenen Urteils zu ermöglichen — Sie bitten, mit einem Blick die Kräfte kennen zu lernen, die sich hier im Kampfe messen werden.

Vor uns dehnen sich in unendlichen Weiten die Urwälder des Amazonasstromes, des südlichen Amerika, des tropischen Afrika, die seeligen Gestade der Südsee aus. Wir sind in der Heimat des Wildkautschuks, den die Natur als weißen Milchsafte zahlreicher Baum- und Strauchgattungen und grotesk geformter Lianen erzeugt. Verfolgen wir den Werdegang eines besonders hochgeschätzten Gummis, „des Para-Kautschuks“ im Bilde. Da ritzen brasilianische Mischlinge — Serengueiros genannt — mit eigenartig geformtem Handbeil den Stamm der hochgewachsenen *Hevea brasiliensis*. Den reichlich austretenden salzartigen Latex fangen sie sorgfältig in kleinen Weißblechbechern auf, sammeln die Milch dann in größeren Kalabassen und tragen sie in die nahe Hütte. Auf dem lichten Platz vor dieser Hütte lodert ein mächtig qualmendes Feuer, genährt mit den im Urwald wachsenden, einen besonders wertvollen Rauch erzeugenden Urukurinüssen oder dem Massarandubaholze. Dann beginnt der Erfahrenste den für die Güte des Materials besonders wichtigen, überaus mühevollen Prozeß der Koagulation des Latex, indem er ein ruderähnliches Holz in den Latex taucht und die darauf haftende dünne Milchscheit unter beständigem Drehen des Holzes im Rauche des Feuers gerinnen läßt und trocknet. Das so behandelte Holzstück ist alsdann mit einem ganz dünnen Kautschukhäutchen überkleidet. Mechanisch wird dieser Prozeß viele Stunden lang wiederholt, Schicht legt sich auf Schicht, aus einer halben Cocosnuß gießt er wohl auch Latex über die kautschukbedeckte Eintauchstelle und sammelt das Abfließende in einer mächtigen Schüssel, bis endlich um das Blatt des Ruders ein kugelförmiges Gebilde sich abgeschieden hat. Mit einem Schnitt entfernt der Serengueiro die Masse von dem Holze und trocknet sie nochmals kurze Zeit im Schatten der Hütte: das edelste Handelsmaterial ist fertig zum Versand.

So verfährt man in Brasilien; Jedoch andere Länder — andere Aufbereitungsweisen. So pflegen unsere schwarzen Landsleute in Afrika sich den Latex kurzerhand auf den Leib zu schmieren, um dann tanzend der lieben Sonne und der Säure ihrer reichlichen Schweißsekretion das weitere Geschäft der Koagulation zu überlassen. Dieser Kautschuk richtet im Gegensatz zu dem brasilianischen begreiflicherweise nicht nach Rauch.

Die Szene wechselt, und wir tun nun einen Blick in die Zaubergärten Indiens, in die Plantagen des südasiatischen Archipels. Was den Engländern und Holländern einst so glänzend mit dem Clinarinden-

baum gelungen, d. h. seine Überpflanzung von den Abhängen der südamerikanischen Cordilleren nach ihrem riesigen asiatischen Kolonialbesitz, nach Ceylon, Java, überhaupt dem malaiischen Archipel und seine forsttechnische Kultur daselbst, das haben sie jetzt bei dem volkswirtschaftlich außerordentlich viel wichtigeren Kautschuk wiederholt und haben hier in diesen für die kautschukliefernden Gewächse günstigen Landstrichen geradezu Staunenswertes geleistet. Ganz ungeheure Distrikte sind von ihnen in nunmehr 36 jähriger Arbeit unter Kultur genommen worden, und Milliardenwerte sind in diesen rationell geleiteten Plantagen investiert. Noch ist die Mehrheit dieser Anlagen zu jung, um bereits Handelsware produzieren zu können. Aber in wenigen Jahren wird dieses Bild sich völlig geändert haben, und was aus den asiatischen Plantagen zu erwarten ist, welche Qualitätsware und welche Produktionsmassen, das zeigen Ihnen diese Materialproben und noch mehr die jährlichen Bilanzen der wenigen älteren Gesellschaften, welche bereits in der vollen Ausnutzung ihrer Anlagen stehen.

Lassen wir uns an diesem ganz flüchtigen Bilde genügen und vergegenwärtigen wir uns nunmehr, daß solchen gewaltigen Machtfaktoren gegenüber ein kleines Fährlein chemiekundiger Männer in die Schranken geritten ist, das es wagen will, gegen diese Phalanx anzugehen. Als die Arbeit dieser technischen Pioniere anhub, war wenig Grund vorhanden zu der Annahme, daß das Beginnen zum guten Ende geführt werden könnte. Im Gegenteil hatten sich gerade die Forscher, welche um den Aufbau einer wirklichen Kautschukchemie bis dato bemüht waren, überaus pessimistisch resümiert. Es fand sich zwar in der Literatur die Angabe, daß Isopren durch Polymerisation in Kautschuk überzuführen sei, aber K l a g e s, der auf diesem Gebiet viel gearbeitet, forderte energisch, endlich von diesem Wahne zu lassen und dieses Märchen aus der ernsthaften Literatur zu streichen, und T i d e n, der sich schon in den achtziger Jahren um das Problem der technischen Kautschuksynthese bemüht hatte, brach tief resigniert seine vieljährigen Arbeiten ab, weil er sich von ihnen einen praktischen Erfolg nicht mehr versprechen konnte. Wandern wir selbst noch einmal rückschauend unsere Straße, welche anfangs mit Mißerfolgen geradezu gepflastert war, so können wir das Vorgehen dieser ersten Gelehrten voll begreifen. Der Einzelne war dieser großen Aufgabe gegenüber so gut wie machtlos, seine Mittel waren zu schnell erschöpft, die Großindustrie mußte hier eintreten, deren Lage es gestattet, im Notfall auch einmal für lediglich negative Versuche eine siebenstellige Zahl auf die Debetseite ihres Hauptbuches zu schreiben. Aber Geld allein genügte dazu noch nicht. Es mußten die geistigen Kräfte, die in derselben Großindustrie in großer Zahl — bis zu 300 akademisch gebildete Chemiker in einer Farbenfabrik — sich finden, mobil gemacht werden. Wer die Geschichte der technischen Kautschuksynthese einmal schreiben will, der wird dabei das hohe Lied der Etablissemensordnung singen müssen. Es haben — um nur die Wenigen zu nennen, über deren Arbeiten ich heute kurz berichten kann — Männer wie Merling, Coutelle, Meisenburg, Delbrück, Gottlob, Köhler, Jonas und Tschun-

kur ihr bestes Können in den Dienst dieser Aufgabe gestellt und müssen als die Träger dieser Fortschritte gelten. Vor allem aber gebührt der Dank unserem Vorsitzenden, Herrn Geheimrat Duisberg, dem Generaldirektor der Elberfelder Farbenfabriken. Hätte er uns nicht all die Jahre hindurch den Nacken gesteuert, hätte er nicht selbst an einen endlichen Erfolg geglaubt, wir hätten schon längst die Segel streichen müssen.

Elberfeld ist zwar vorangegangen, aber naturgemäß bei diesen Arbeiten nicht lange allein geblieben. Ich nenne von anderen vor allem die Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, die Firma Schering, Berlin, zahlreiche englische, französische und russische Konzerne und Einzelerfinder der verschiedensten Nationen. Die Kürze der Zeit gestattet mir nicht, diese Aufzählung erschöpfender zu gestalten und allen gerecht zu werden.

Wenn ich nun einzelnes von unseren Arbeiten erzähle, so bitte ich Sie freundlichst, sich an jene berühmte Rede von Helmholtz zu erinnern, wo er schildert, wie ganz anders und meist wieviel weniger imponierend der Werdegang einer Erfindung im Laboratorium sich abspielt, als er nachher in der endgültigen Publikation des Forschers erscheint. So wird Ihnen vielleicht auch das, was wir chemisch getan, einfach und folgerichtig scheinen, während es doch in Wahrheit nur das Fazit aus vielen Irrtümern und Mißerfolgen ist.

Durch die Lektüre eines Vortrages des Londoner Professors Dunstan (jetzt vor etwa 6 Jahren) wurde ich zufällig auf das Kautschukproblem aufmerksam. Von amtswegen hatte ich als pharmazeutischer Chemiker in einer Farbenfabrik nichts mit diesen Dingen zu tun. Die Größe der Aufgabe reizte mich jedoch, und da ich beim Nachlesen in der Literatur fand, daß Kautschuk aus Isopren entstehen sollte, so versuchte ich, das nachzuprüfen. Dazu mußte ich Isopren haben, natürlich nicht wie das bisher bei fast allen Versuchen benutzte, gewonnen durch trockene Destillation des Kautschuks, sondern durch Synthese.

Auf synthetischem Wege war schon vor nahezu einem Vierteljahrhundert Isopren dargestellt worden. Aber Kondakow, dem das zuerst gelungen, verfügte nur über 10 g Material, Ipatjew hatte 5 g erhalten, und Euler gar nur 2 g. Damit war nichts rechtes anzufangen, denn das überaus flüchtige Liquidum löst sich schon in blauen Dunst auf, wenn man es nur einige Male aus einem Gefäß in das andere übergießt. Wer damit rationell experimentieren will, braucht Material in ganz anderen Mengen. So mußte von Anfang an darauf hingearbeitet werden, einen Prozeß zu finden, der die Darstellung des Isoprens im großen Maßstabe gestattete, und zwar eines Isoprens von höchster Reinheit, um eindeutige Reaktionsbilder zu erhalten. Eine so einfache Forderung, und doch so schwer zu erfüllen! An die fünfzig Wege habe ich zunächst verzeichnet, die gangbar schienen, um zum Isopren zu gelangen; bei der praktischen Durchführung haben sich die meisten jedoch als Irrwege erwiesen. Auf einer Straße allein gelang es uns endlich, nach zweijähriger Tätigkeit in leidlich rationeller Weise die schwere Apparatur der Großtechnik zum Ziele zu transportieren. Aber auch dieser Weg hat uns schlimme Sorgen gemacht, und

mehr als einmal hatte es den Anschein, als wolle auch er im Nebel enden. Mit den wachsenden Schwierigkeiten war jedoch auch das Interesse an der Aufgabe gewachsen, und war es anfangs mehr wissenschaftlicher Sport, so wurde es nunmehr Ehrensache, weiterzukommen und dabei etwas für die Technik Wertvolles zu erreichen. Als Ausgangsmaterial hatte ich die Steinkohle gewählt, die sich als beste Muttersubstanz bei dem organischen Chemiker einer besonderen Liebe erfreut; sie hat uns auch diesmal nicht enttäuscht. Sie finden hier die Zwischenprodukte von der Kohle bis zum Kautschuk, und auf dieser Tafel zeigt sich Ihnen die Reaktionsfolge meines Prozesses. Nach ihm gewannen Carl Couette und ich im März 1909 das erste größere Quantum, einige Liter reinen synthetischen Isoprens. Wir verfügten damit über das gewünschte Verfahren, an dessen technischer Ausführbarkeit nicht mehr zu zweifeln war. Es ruhte auf streng wissenschaftlichem Fundamente, und wir waren uns von Anfang an darüber klar, daß nur eine solche Basis für unsere Arbeiten in Frage kam.

Couette hat dann die Methode — unterstützt von Ludwig Tank — vortrefflich ausgebaut und viel Material auf diesem Wege dargestellt. Aber der Weg war weit und beschwerlich, und wenn er uns auch vortreffliche Dienste geleistet, an übertriebener Treue gegen seine Prozesse pflegt der Techniker nicht zu leiden, wenn er etwas Einfacheres und zumal Billigeres finden kann, so verläßt er ohne Skrupel seine erste Liebe. Ich erhoffte von pyrogenen Ringspaltungen, wie Sie sie hier skizziert finden, das Heil und sah mich nicht enttäuscht. Tank und Hermann Schmidt haben sich dem Studium dieser Prozesse besonders eifrig gewidmet. In sehr origineller Weise hat Georg Merling eine Lösung des Isoprenproblems gefunden, bei seinen Arbeiten unterstützt von Hugo Köhler. Dem chemischen Herzen macht es zumal Freude, zu sehen, wie elegant Merling die schwierige Aufgabe gelöst hat, die asymmetrisch angeordnete Methylgruppe ins Isoprenmolekül zu lanzieren. Freilich — so einfach wie Heinemann hat er sich die Arbeit nicht gemacht, dafür geht aber sein Prozeß auch, was wir nach unseren Versuchen von dem Heinemannschen Acetylen-Aethylen-Chlormethyl-Verfahren nicht sagen können. Ich beschränke mich auf diese kurze Erwähnung und muß mit Rücksicht auf die Zeit auch zahlreiche andere Arbeiten übergehen, die hierher gehören, so auch Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Schmidt unternommen habe, um aus Kohlenwasserstoffen mit dreifachen Bindungen Kautschuke aufzubauen.

Das Isopren hatten wir also, aber damit endeten unsere Sorgen nicht, nein, sie haben jetzt erst recht an, denn nun galt es, aus diesem benzinähnlichen Liquidum das zähe, elastische, nervige und gegen alle Einflüsse so überaus widerstandsfähige Kolloid zu formen. Nichts einfacher als dieses! Im Beistein stand ja zu lesen: Isopren geht bei der Behandlung mit Salzsäure in Kautschuk über. Das wurde natürlich sofort versucht, aber fatalerweise erhielten wir nur ölige Chloride und keine Spur von Gummi. Dann blieb uns das Licht, von dem Wallach bewiesen hat, daß es Isopren in eine

kautschukähnliche Substanz verwandelt. Zu solchen Insulationsversuchen gehört leider viel Geduld; wenn man auf sie wartet, so können sie einem leicht etwas auf die Nerven fallen. Nach 1½ Jahren Stehens im Lichte hatte der Inhalt unserer Versuchsf Flasche etwa die Konsistenz einer dünnen Zuckerlösung angenommen; eine technisch brauchbare Methode ist das also auch nicht. Wir befanden uns nach mehrmonatlichem Experimentieren vis-à-vis de rien! Und nun wurden in der Verlegenheit alle möglichen und unmöglichen physikalischen und chemischen Agenzien auf das arme Isopren losgelassen, aber zu unserem Leidwesen wollte es nicht dicker werden. Endlich fand ich in der Wärme die Kraft, die dieses Kunststück fertig brachte. Es war nicht neu, Isopren zu erhitzen, aber der dabei erzielte Effekt war neu; denn andere Autoren hatten bei dieser Operation ölige oder höchstens harzartige Substanzen erhalten. Daß die polymerisierende Kraft der Wärme durch manche chemische Zusätze gefördert werden kann, erkannten wir alsbald, fanden aber auch, daß es weit mehr Substanzen gibt, die diesen zusammenballenden Kräften entgegenarbeiten. Im August 1909 erhielt ich den ersten durch Wärme polymerisierten Kautschuk im pharmazeutisch-wissenschaftlichen Laboratorium der Elberfelder Farbenfabriken, dessen Leitung mir anvertraut ist. Bereits Anfang September des gleichen Jahres überbrachte ich das neue Material dem Direktor der Continental-Caoutchouc- und Guttapercha-Compagnie in Hannover, Dr. Gerlach. Dieser vielerfahrene Fachmann bestätigte als erster, daß in unserem Produkte wirklich Kautschuk vorliege. Im Oktober prüfte Harries unser synthetisches Material mit seiner Ozonmethode auf Herz und Nieren, und weil bei dieser Ozonisation von ihm Lävulindehyd, Lävulin säure und Peroxyd erhalten wurden, so konnte er durch diese und andere Untersuchungsmethoden unser Isoprenwärmepolymerisat auch streng wissenschaftlich als veritabeln Kautschuk identifizieren.

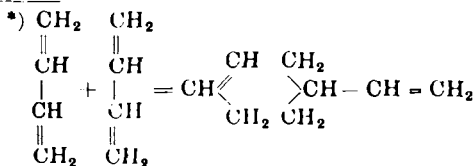
Sogleich nach erfolgreicher Synthese hatte sich mir der Gedanke aufgedrängt, was dem Isopren, dem  $\beta$ -Methylbutadien, recht, das müsse seinen Geschwistern und Verwandten, den anderen Butadienen billig sein, d. h. auch sie müßten durch Wärme einfluß in homologe und analoge Kautschuke überführbar sein. Das erwies sich als richtig und als fruchtbar für die Folgezeit. Zuerst wurde das Gas Erythen, 1,3-Butadien, unter Druck erwärmt und lieferte uns im September 1909 den bis dahin noch nicht bekannten Norkautschuk, als Nebenprodukt einen interessanten Sechsering, bei dem ich einen Moment verweilen möchte. Wenn unsere Spekulation richtig war, so mußte durch Zusammentritt zweier Erythenmoleküle nach diesem Schema\*) die Muttersubstanz der Terpene, ein Norterpen, entstanden sein. Bei der Wichtigkeit, die dieses erste Glied einer interessanten Reihe in Anspruch nehmen darf, war es unsere Pflicht, die hypothetische For-

mel exakt zu beweisen. Das gelang auch einwandfrei, indem der Kohlenwasserstoff erst ozonisiert, und der bei der Umkohung des Ozonids entstandene Trialdehyd zur Tricarbonsäure weiter oxydiert wurde. Der Voraussetzung genau entsprechend, resultierte Butantricarbonsäure. Ich habe diese Arbeit gemeinsam mit Ludwig Tank ausgeführt. Kautschuke und als Nebenprodukt Terpene ergaben auch das Isomere des Isoprens, das  $\alpha$ -Methylbutadien, das  $\alpha$ - $\alpha$  und  $\alpha$ - $\beta$  Dimethylbutadien, das  $\beta$ -Äthylbutadien, um nur einige dieser Substanzen zu nennen.

Gleichzeitig erstreckte sich unser Interesse auf das  $\beta$ - $\gamma$ -Dimethylbutadien. Von diesem Kohlenwasserstoff hatte Kondakow schon vor längerer Zeit ein weißes Autopolymerisat beschrieben; der Wärmekautschuk, den wir in Elberfeld daraus erhielten, war völlig von dem Kondakowschen Produkte verschieden, wie diese Präparate Ihnen am besten zeigen. Das Kondakowsche Autopolymerisat führe ich Ihnen hier in verschiedener Aufmachung vor, demonstriere auch einige Stadien seiner Entstehung. So herrlich es aussieht, so muß ich ihm doch leider böses nachsagen: es ist bis jetzt der „Blender“ in der Kautschukreihe. Kurze Zeit der Luft ausgesetzt, geht es in eine unbrauchbare, klebrige Masse über.

Für alle diese Kohlenwasserstoffe mußten neue technisch gangbare Gewinnungsmethoden aufgefunden werden. Die Wege, welche wir dabei gegangen, finden Sie zum Teil wenigstens auf den folgenden Tafeln skizziert, die Butadiene und ihre Zwischenstufen hier ausgestellt. Neben den schon genannten Herren haben Delbrück, Meisenburg und Bögemann hier viel fleißige Arbeit geleistet. Endlich mußten die Polymerisationsvorgänge aufs eingehendste studiert werden, wobei Kurt Götlob uns mit vortrefflichen Ideen förderte. Interessantere Arbeit ist kaum zu denken, aber auch kaum eine an Rätseln reichere; hier werden künftige Generationen noch manche Nuß zu knacken haben.

Gerade während wir diesen Studien oblagen, wurde die kautschukverarbeitende Industrie durch eine ganz gewaltige Preisteigerung erschüttert. Wären die Kautschukpreise auf der Höhe geblieben, die sie 1909 und 1910 erklommen hatten, so hätten wir in absehbarer Zeit beginnen können, die uns so oft prophezeite Millionenernte einzuheimsen. Denn es war reinste Phantasie, wenn sich der Generaldirektor eines großen Gummiwerkes damals in der Presse dahin vernehmen ließ, der Preis unserer synthetischen Ware betrage pro Kilo 10 000 M. Wir bedauern heute noch, daß der Herr für diesen einen angemessenen Nutzen lassenden Preis uns nicht recht viel abgekauft hat, wir hätten ihm gern beliebige Mengen geliefert. Aber leider — für uns Synthetiker natürlich leider — haben sich die Verhältnisse auf dem Kautschukmarkte seit jenen goldenen Jahren ganz gewaltig verändert, wie Ihnen die folgende Preiskurve illustriert. Auf ein Drittel des ehemaligen Preisstandes ist der Gummi in der kurzen Zeit zurückgegangen und ernstzunehmende Fachleute rechnen damit, daß diese Abwärtsbewegung noch weiter schreiten wird, und daß, wenn erst die riesigen asiatischen Plantagen ihre großen Produktionen auf den Markt bringen, mit Preisen ge-



rechnet werden muß, die bestenfalls nur noch halb so hoch sind wie die jetzigen. Man glaubt im malaischen Archipel, für 2 M oder weniger pro Kilo Kautschuk produzieren zu können. Ein bißchen wird man ja wohl auch noch daran verdienen wollen, und ob aller Optimismus, der sich gerade im Hinblick auf die Plantagen dem nüchternen Beschauer darstellt, berechtigt ist, bleibe hier unerörtert. Jedenfalls hat der Synthetiker sich so einzurichten, daß Preis und Qualität seiner Ware den Wettbewerb mit dem natürlichen Produkt aufnehmen können. Diese Forderung tritt besonders kategorisch an ihn heran, wenn er seine Pläne nach günstig ausgegangenen Vorversuchen ins Große übersetzen will. Daß zur Erreichung dieses Zieles allorten fleißig gearbeitet wird, ist kein Geheimnis, aber daß nur schneckenhafte Fortschritte gemacht werden, wenigstens in Elberfeld, hat unser Herr Vorsitzender interessierten Fragern schon wiederholt erzählt. Gut Ding will eben Weile haben. Aus den tausend und abertausend Versuchen kristallisieren nur ganz langsam und allmählich die Reaktionsoptima heraus; ihre Fixierung aber erst befähigt uns, rationell zu arbeiten. Man gönne uns die 36 Jahre, die die Plantagen zur Verfügung hatten, und ich glaube, daß dann das synthetische Material neben dem natürlichen Pflanzengummi eine ebenbürtige Rolle auf dem Weltmarkt spielen wird. Als Erfinder von Profession, d. h. also als geborener Optimist hoffe ich sogar, daß der dann zu erwartende Goldregen nicht nur den Enkeln der Aktionäre zugute kommen wird. Jedenfalls läßt sich bereits heute so viel sagen, daß es sich nicht mehr um ein nebelhaftes Problem handelt, sondern daß scharf umrissen die Forderungen vor unseren Augen liegen, die bei der Lösung dieser Aufgabe erfüllt werden müssen. Der Vergangenheit gehören die Zeiten an, wo ein großer Gelehrter es noch ablehnte, überhaupt über diesen Gegenstand, den er für phantastisches Zeug hielt, zu sprechen, und wo eine andere erste Autorität es für ganz unmöglich erklärte, einem Kunstprodukt die hohe Elastizität des natürlichen Kolloids zu verleihen. Das Springen dieses aus synthetischem Gummi hergestellten Balles hat mehr Beweiskraft gegen solche graue Theorie als langes Disputieren. Das früher so überaus kompliziert Erscheinende hat sich auf eine ganz einfache Formel zurückführen lassen, und es ist nicht allzu utopistisch, anzunehmen, daß der von uns beschrittene Weg der gleiche ist, den auch die Natur in der Pflanze geht. Wohl hat sich noch niemals im pflanzlichen Organismus das Isopren als solches nachweisen lassen; wenn man aber bedenkt, daß es Agenzien gibt, die das Isopren momentan in andere stabile Stufen umzuformen vermögen, und wenn man weiter erwägt, mit welcher Virtuosität das Zell-Laboratorium mit Gasen und anderen leicht flüchtigen Stoffen operiert, so wird es nicht mehr als unmöglich bezeichnet werden können, daß auch der natürliche Kautschuk durch Wärmepolymerisation aus dem monomolekularen Kohlenwasserstoffe sich bildet. Willstätter hat neuerdings seinen hochmolekularen Chlorophyllalkohol, das Phytol, in seiner Genesis auf das Isopren zurückgeführt. Wie nahe das Isopren und seine Homologen den Terpenen stehen, ist schon längst erkannt, und daß es gelingt, aus Isopren durch chemischen Einfluß eine in ihrem äußeren Habitus

wenigstens an Harze erinnernde Substanz fast momentan zu erhalten, zeigt dieses Präparat. So erscheint mir die Annahme, daß in den kautschukliefernden Pflanzen primär Isopren erzeugt wird, und daß dieses Isopren dann unter dem polymerisierenden Einfluß der Tropensonne, eventuell in Gegenwart uns noch unbekannter Katalysatoren der lebenden Pflanzenzelle, in Kautschuk übergeht, zum mindesten ebenso gerechtfertigt, wie andere Hypothesen. Und auch für Terpene und Harze wollen mir die Butadiene als Bausteine möglich erscheinen. Es hat etwas ungemein Bestechendes, sich zu denken, daß die Pflanze nur einfach-konstituierte Butadiene zu bilden braucht, um aus ihnen — ganz nach Bedarf und Belieben — Terpene, Harze, Kautschuk oder Chlorophyll aufzubauen.

Ist denn dieses Kolloid nun wirklich der auf seine Synthese verwandten Mühe wert, und kann die Fabrikation des künstlichen Materials einmal eine weltwirtschaftliche Bedeutung erlangen? Zur Erläuterung einige statistische Angaben! Die deutschen Aktienrhedereien einschließlich der beiden großen hanseatischen Gesellschaften Lloyd und Hapag mit ihren riesigen Flotten arbeiten mit einem Betriebskapital von  $\frac{1}{2}$  Milliarde Mark, die Millionenstadt Berlin hat einen Jahresetat von  $\frac{1}{3}$  Milliarde Mark. Kautschukwaren aber werden pro Jahr für 3 Milliarden Mark umgesetzt; zu ihrer Fabrikation wird für 1 Milliarde Rohgummi verbraucht. Das Kautschukproblem ist also, was den Geldeswert angeht, weitaus das größte, das bisher die chemisch-technische Welt beschäftigt hat. Jedes Prozent vom Weltkonsum, das die Synthese sich erobert, repräsentiert zurzeit einen Wert von 10 Mill. Mark. Dabei steigt der Bedarf noch jährlich um 5—10%.

Wie hat sich nun die Fachwelt den Bestrebungen der synthetischen Chemie gegenüber verhalten? Als es klar war, daß man an der Durchführung der Synthese nicht mehr zweifeln könne, da hat sie — wie ein Autor es prägnant ausdrückte — der neuen Situation zwar viel Interesse, aber wenig Sympathie entgegengebracht. Es entstand das Schlagwort vom „Schreckgespenst des künstlichen Kautschuks“. Wer die Geschichte des Kautschuks kennt, wird diese Mischung aus Skepsis und Mißbehagen bei den Fachleuten verstehen; denn was hatten sie nicht alles erlebt! Welche Dunkelmänner haben da früher ihr Wesen getrieben von jenem interessanten Ehepaar an, welches mit dem Torfopf im Reisekoffer von Stadt zu Stadt fuhr und das Portemonnaie derer suchte, welche nicht alle werden, bis zu dem genialen, in allen Tagesblättern gerühmten Erfinder, der den Kautschuk kurzerhand aus Asche machte — wahrscheinlich, weil ihm selbst die Asche fehlte. Dazu gesellte sich das Mißtrauen gegen die Chemie, die ihre Abstammung von der schwarzen Kunst nicht verleugnet, um die Situation noch ungünstlicher zu machen. Wenn die nun wirklich — wie in so vielen Zeitungen zu lesen war — den Kautschuk plötzlich für 50 Pf oder 1 M auf den Markt warf und alle die Milliardenwerte, die in Wildkautschuk und Plantagen investiert waren, vernichtete? Welche Katastrophe bereitete sich da vor. Es ist nicht von der Hand zu weisen, daß es einmal gelingen kann, das Kunstprodukt zu solch märchenhaften Preisen zu fabrizieren. Butadien mit seinen zwei konjugierten Doppel-

bindungen ist weit einfacher zusammengesetzt, wie beispielsweise Naphthalin, das ja der konjugierten Doppelbindungen gar fünf besitzt, und das heute doch in Riesensmengen für 7 Pf pro Kilo gehandelt wird. Aber dieser Wunderprozeß muß erst noch gefunden werden, und auch dann werden die synthetischen Gummibäume wohl schwerlich direkt in den Himmel wachsen. Die Chemie will nicht nur fabrizieren, sie will auch verdienen. Es werden bei solchen Zukunftsplänen gar zu leicht die riesigen Schwierigkeiten vergessen oder wenigstens doch stark unterschätzt, die in der Gegenwart noch zu überwinden sind. Die tauchen überhaupt erst auf, wenn man einmal ernsthaft daran geht, fabrikatorisch das Kolloid in solchen Mengen herzustellen, daß der Weltmarkt den neuen Konkurrenten spürt. Die brutale Gewalt der Zahlen entnichtet den Schwärmer am schnellsten. 250 000 Kilo müssen pro Tag hergestellt werden, um die derzeitige Weltproduktion zu schaffen. In wenigen Jahren dürfte die Zahl noch ganz erheblich höher sein. Nehmen wir an, aus dem dafür nötigen Ausgangsmaterial ließen sich 25% Gummi gewinnen, so würde solche Fabrik täglich 1 Million Kilo von dieser Muttersubstanz brauchen, und  $\frac{3}{4}$  Million Kilo Nebenprodukte würden sich aufspeichern. Diese Nebenprodukte! Sie werden ein neues schwieriges Problem zu der Fülle der schwierigen alten Aufgaben hinzufügen. Arbeitet der Prozeß aber nicht so rationell, so sind diese Zahlen noch um das Mehrfache zu vergrößern. Die Anzahl von Handelsprodukten, die der Chemiker in solchen Riesensmengen täglich aus dem Markte ziehen kann, ohne den Preis und damit seine ganze Basis, die Kalkulation, über den Haufen zu werfen, ist aber wohl an einer Hand abzuzählen. Schade, daß es nicht ebenso leicht ist, gerade aus diesen Materialien den Gummi zu machen. Doch die chemische Synthese hat ihren Kopf für sich und versteift sich meist auf Ausgangskörper, deren Preis wie der Kurs der Börsenpapiere auf und nieder schwankt. Ein Börsenpapier, z. B. das Terpentinöl als Ausgangsprodukt, ein Börsenpapier — der Kautschuk — als Endglied in dieser Kette! Welche angenehmen Perspektiven eröffnen sich da für den Fabrikanten! Und hat die Synthese endlich ein ihr brauchbar erscheinendes Produkt gefunden wie beispielsweise den Alkohol, so stört die leidige Politik ihre Kreise und zwingt wohl gar, im Ausland Ersatz für das unerträglich verteuerte Ausgangsprodukt zu suchen. Von diesen Sorgen ahnt die glückliche Wissenschaft nichts. Dieses möchte ich nur denen ins Stammbuch schreiben, die zu früh nach der Millionenernte langen. Wenn vor etwas, so haben die Götter vor den Erfolg in dieser Sache den Schweiß gesetzt. Unsere Parole muß bleiben: „Weiter schwitzen!“

Wie ich mir die Weiterentwicklung der ersten Arbeit am technischen Ausbau der Synthese denke? So geräuschlos wie möglich, ohne Tamtamschläge und ohne alarmierende Zeitungsnotizen. Die hier aufgestellten Proben zeigen wohl, daß wir bis zu einem gewissen Punkte vorgeschritten sind, aber zu Renommistereien haben wir wahrhaftig noch keinen Anlaß. Wenn jetzt mindestens einen um den andern Tag in der Presse mit der völligen Überwindung aller noch entgegenstehenden Schwierigkeiten

bald in Schweden, bald in Rußland, Holland oder sonstwo jongliert wird, so tut man gut, sich zu erinnern, daß das Papier sehr geduldig ist und daß solche Nachrichten noch nicht einmal den Wert der Druckerschwärze besitzen, die zu ihrer Verbreitung mißbraucht wird. Es ist noch außerordentlich viel Arbeit zu tun, und kein ehrlicher Fachmann kann sagen, bis wann mit synthetischem Kautschuk Geld verdient werden kann. Vielleicht erleben wir alle das nicht mehr. Doch auch dann können wir uns mit einem Worte trösten, das Prof. A. B i n z jüngst in einer Rektoratsrede gebrauchte, als er die Mission der Teerfarbenindustrie besprach: „Nichts Schöneres kann uns in unseren Arbeitsjahren bescheert werden, als am Anfang einer neuen Entwicklung zu stehen und uns dafür einsetzen zu dürfen, daß sie in der Geschichte der Menschheit mit Ehren genannt werde!“

Sollte es einmal der deutschen Chemie, die hier mit im ersten Gliede marschiert, gelingen, ihr Heimatland von dem Tribut zu befreien, den es Jahrzehnte lang an fremde, von der Natur mehr begünstigte Nationen geleistet hat, so hat sie ein tüchtiges Stück Arbeit fertiggebracht und darf stolz darauf sein, aber freilich erst dann, wenn auch der skeptischste Fachmann beim vergleichenden Betrachten des synthetischen und Pflanzenkautschuks der Wahrheit gemäß sagen muß: „Kunst und Natur ist eines nur!“ [A. 133.]

### Vergleichende Acetylierung von Cellulose, Hydrocellulose und alkalisierter Cellulose.

Von H. OST und T. KATAYAMA.

(Eingeg. 26. 4. 1912.)

Um weitere Unterscheidungsmerkmale von Cellulose, Hydrocellulose und alkalisierter Cellulose zu gewinnen<sup>1)</sup>, haben wir sie vergleichenden Acetylierungen mittels Chlorzink und Schwefelsäure unterworfen und die entstehenden Acetatgemische auf ihre Löslichkeit in Alkohol, Aceton und Chloroform, und die einzelnen Fraktionen auf Drehungsvermögen und Essigsäuregehalt geprüft. Die Versuche beschränken sich auf diejenigen Ester, welche nach ihrem Essigsäuregehalte noch als Cellulosetriacetate anzusprechen sind, und bilden eine Ergänzung der Studie P. K l e i n s<sup>2)</sup>, welche sich vorzugsweise mit den dem Cellobioseacetat nahestehenden Produkten der Celluloseacetylierung beschäftigt.

Als Cellulose verwendeten wir Verbandwatte; die Hydrocellulose wurde nach G i r a r d hergestellt durch Tränken von Watte mit 3%iger Schwefelsäure, Abpressen auf ihr doppeltes Gewicht, Trocknen an der Luft, 6stündiges Erhitzen in verschlossener Flasche auf 70° und Auswaschen mit Wasser, sie war also stark hydrolysiert. Die alkalierte Cellulose war durch 48- (Probe 1) bzw. 72stündiges (Probe 2) Erhitzen von Cellulose mit 25%iger Natronlauge auf 110—120° und Auswaschen mit Lauge erhalten; sie bestand aus feinen, bei Probe 2 schleimigen Fasertrümmern. Zum Acetylieren nahmen wir auf je 5 g Cellulose 25 ccm

<sup>1)</sup> H. O s t, diese Z. **24**, 1892 (1911).

<sup>2)</sup> F. K l e i n, diese Z. **25**, 1409 (1912).