

Please take notice of: (c)Beneke. Don't quote without permission.

Wallace Hume Carothers

**(27.04.1896 Burlington (Iowa) - 29.04.1937 Philadelphia
(Pennsylvania))**

Erfinder des Nylon

Klaus Beneke
Institut für Anorganische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität
der Universität
D-24098 Kiel
k.beneke@email.uni-kiel.de



Aus:

Klaus Beneke

Biographien und wissenschaftliche Lebensläufe von Kolloidwissenschaftlern, deren Lebensdaten mit 1996 in Verbindung stehen.

Beiträge zur Geschichte der Kolloidwissenschaften, VIII

Mitteilungen der Kolloid-Gesellschaft, 1999, Seite 245-254

Verlag Reinhard Knof, Nehnten

ISBN 3-934413-01-3

Carothers, Wallace Hume (27.04.1896 Burlington (Iowa) - 29.04.1937 Philadelphia (Pennsylvania))



Wallace Hume Carothers

Wallace Hume Carothers wurde als ältestes Kind von Ira Hume und Mary Eveline Carothers, geb. McMullin geboren. Nach dem Schulbesuch erlernte Carothers 1914/15 die Rechnungs- und Schriftführung am Capital City Commercial College in Des Moines, Iowa, wo sein Vater als Lehrer tätig war. Er wechselte 1915 ans Tarkio College in Tarkio, Missouri, und belegte das Fach Chemie, gleichzeitig arbeitete er im dortigen Commercial Department. Als sein Professor zum Kriegsdienst eingezogen wurde, leitete Carothers die chemischen Kurse. 1920, mit dem Abschluß als Bachelor of Science, wechselte er an die Universität Illinois in Urbana über und erwarb 1921 den Magister of Arts. 1921/22 verweilte er als Dozent für analytische und physikalischer Chemie an der Universität South Dakota. Dort beschäftigte sich Carothers mit Problemen der

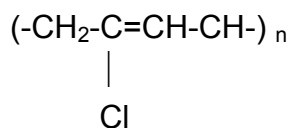
Valenzelektronen, der Isomerie und den Doppelbindungen. Danach kehrte er nach Urbana zurück und promovierte 1924 unter der Leitung von Roger Adams mit einer Arbeit über katalytische Reduktionen mit modifizierten Platinkatalysatoren. Er blieb zwei Jahre als Dozent für organische Chemie und wechselte 1926 in gleicher Position an die Harvard Universität. In dieser Position leitete er Kurse in experimenteller organischen Chemie und Strukturchemie. Als 1928 die E. I. du Pont de Nemours & Company in Wilmington dem Drängen von Forschungsdirektor Charles Stine nachgab und ein Forschungslabor zur Entwicklung von künstlichen Materialien und Kunststoffen errichtete, wurde Carothers dessen Forschungsleiter (Adams, 1940; Hill, 1971; Pötsch, 1989; Posselt, 1992).

Mit einem Stab engagierter Mitarbeiter machte sich Carothers an die Arbeit. In Deutschland wurde bereits während des Ersten Weltkrieges Methylkautschuk produziert, da durch die Seeblockade Naturkautschuk (Plantagenkautschuk) äußerst knapp war. Der Engländer Sir Alexander Wickham (geb. 1846) hatte 1876 Samen der *Hevea brasiliensis* unter Banenstauden versteckt aus Brasilien nach England gebracht. Dieser Samen bildete den Grundstock für die Züchtung von Plantagenkautschuk in Ceylon und anderen ostasiatischen Ländern. Bereits im Jahre 1900 kamen die ersten 4 Tonnen Plantagenkautschuk auf den Markt. Dieser ist kostengünstiger, einheitlicher und weniger verunreinigt als der Naturkautschuk. Ab 1940 wurde der

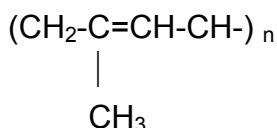
Naturkautschuk ganz vom Plantagenkautschuk verdrängt (Beneke, 1996; 1996a; 1996b; 1996c)

Der Methylkautschuk konnte nur mühsam hergestellt werden, indem man Dimethylbutadien in große Glasflaschen füllte und diese drei Monate auf Fabrikdächern der Sonne aussetzte. Dabei wurde das flüssige Monomere polymerisiert und in den festen Methylkautschuk (Polydimethylbutadien) verwandelt. Die Produktivität war durch das Verfahren sehr begrenzt. Die Eigenschaften des Methylkautschuks waren schlecht reproduzierbar und kamen nicht an die des Naturkautschuks heran. Als nach den Ersten Weltkrieg die Preise des Naturkautschuks (Plantagenkautschuk) ins Bodenlose fielen, wurde der Methylkautschuk nicht mehr hergestellt.

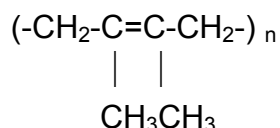
Julius Arthur Nieuwland (1878 - 1936), in Belgien geboren, dessen Familie 1880 in die USA emigrierte, hatte an der Universität Notre Dame in South Bend, (Indiana) alte Sprachen und Biologie studiert. 1899 ging er an die Katholische Universität in Washington, wo er sich der Chemie, insbesondere des Acetylen zuwandte und 1904 promovierte. Danach wechselte er als Dozent für Chemie und Botanik wieder an die Universität Notre Dame zurück. Er führte seine Acetylen-Forschungen weiter und entdeckte 1920, daß sich Acetylen in Ammoniumchloridlösungen zu Divinylacetylen trimerisiert. Dieses wiederum konnte er 1923 bei Anwesenheit von Dischwefel-dichlorid („Chlorschwefel“, S_2Cl_2) zu einem elastischen, kautschukähnlichen Material polymerisieren. Nieuwland berichtete darüber 1925 auf einer Tagung der American Chemical Society. Die Firma DuPont unterstützte nun seine weiteren Arbeiten, da sie nach Verfahren zur Umgehung der deutschen Synthesekautschukpatente suchte. Die Polymerisate von Divinylacetylen genügten den technischen Anforderungen nicht. Deshalb wandte sich Nieuwland dem Monovinylacetylen zu. Da dieses zur spontanen Polymerisation neigte, schlug Carothers, der inzwischen bei DuPont arbeitete, Nieuwland die Zugabe von Chlorwasserstoff (HCl) als Stabilisator vor. Dieser erkannte, daß sich 2-Chlorbutadien (Chloropren) bildete, das sich zu einem Gummi (Neopren) polymerisieren ließ. Hierbei wurden Kupfer/Aluminium-Katalysatoren eingesetzt. Nieuwland publizierte dieses Ergebnis zuerst 1931. Die Firma DuPont produzierte Neopren großtechnisch ab 1932. Dieses wird ohne Schwefel vulkanisiert und ist ölfester und gasdichter als andere Gummikautschuks (Pötsch, 1989 a).



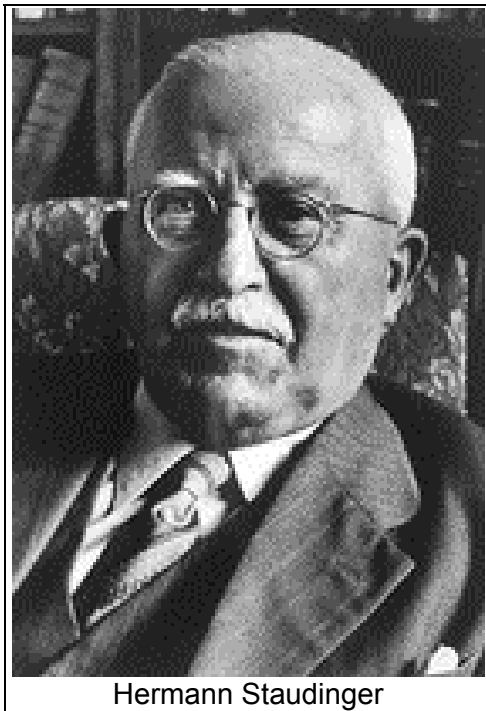
Polychloropren
(Neopren)



Polyisopren
(Naturkautschuk)



Polydimethylbutadien
(Methylkautschuk)



Hermann Staudinger

Japan war der größte Lieferant von Seide in die USA. Durch die politische Lage, Japans Expansion in Asien, brachen die Beziehungen beider Länder auseinander. Das Forschungsteam um Carothers wandte sich verstärkt dem Problem zu, eine synthetische Faser herzustellen, welche ähnliche Eigenschaften wie Seide hat. Dieses war eine große Herausforderung. Ausgehend von den Untersuchungen Hermann Staudingers (1881 - 1965) über makromolekulare Verbindungen forschte Carothers an Polykondensationsreaktionen bifunktioneller Verbindungen. Gemeinsam mit Hill erhielt er aus dibasischen Säuren z. B. Terephthalsäure und Glykol lineare Polyester. Durch Kurzwegdestillation konnten Polyester hergestellt werden, an denen erstmals die Kaltstreckbarkeit aus der Schmelze gezogener Fäden beobachtet wurde, und es entstanden Fäden von hoher Festigkeit (Carothers, Hill, 1932; Pötsch, 1989).

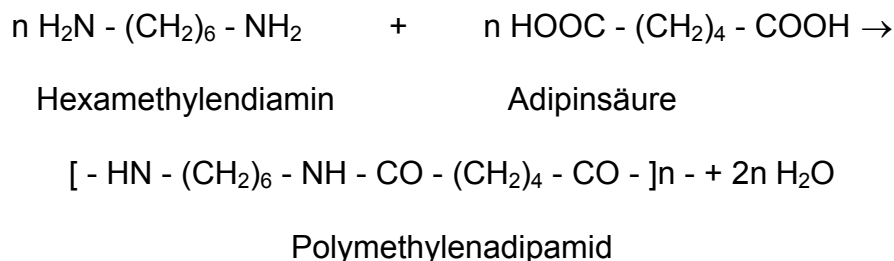
ner Fäden beobachtet wurde, und es entstanden Fäden von hoher Festigkeit (Carothers, Hill, 1932; Pötsch, 1989).

Produktion von Natur- und Synthetikgummi 1830 -1950 (Gröne, 1988)

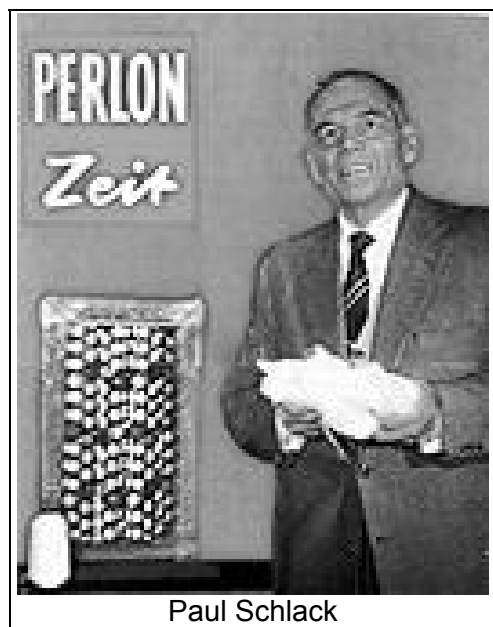
Jahr	Wild-Kautschuk T	Plantagen-Kautschuk t	Synthetischer Kautschuk t	Gesamt T
1830	160	-	-	160
1850	1 500	-	-	1 500
1890	29 000	-	-	29 000
1900	54 000	4	-	54 004
1910	62 000	8 000	-	70 000
1920	39 000	305 000	3 000 (1915-1918)	344 000
1930	21 000	800 000	-	821 000
1940	-	1 389 000	40 000	1 429 000
1945	-	268 000	866 000	1 134 000
1950	-	1 780 000	534 000	2 314 000

Am 28.02.1935 erhielt Carothers aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure das Polyamid 6.6, das sich aus der Schmelze unzersetzt zu Fäden ziehen ließ und durch Recken hohe Festigkeit erlangte. Diese Fäden mit naturseideähnlichen Eigen-

schaften kamen 1938 als Nylon (eigentlich Nylon 6.6; *Carothers Seide*) in den Handel. Im Mai 1940 wurden die ersten Nylonstrümpfe aus diesem Material hergestellt (Carothers, 1937/38).



In Deutschland gelang 1938 Paul Schlack (1897 - 1987) in der IG Farben die Polymerisation von ϵ -Caprolactam mit Hilfe von salzsaurer 6-Aminocapronsäure als Katalysator zu faserbildendem Polyamid 6. Dieses war bereits von Carothers 1930 vergeblich versucht worden (Carothers, Berchet, 1930; Schlack 1938/44). Da das Caprolactam bisher großtechnisch noch nicht hergestellt wurde, erarbeitete Schlack grundlegende Verfahrensstufen für die großtechnische Herstellung. Dabei wandte er das von Ernst Otto Beckmann (1866 - 1923) 1886 erstmals beschriebene Verfahren (*Beckmann-Umlagerung*) an, indem Ketoxime sich in Gegenwart saurer Katalysatoren durch anionotrope Umlagerung in substituierte Amide umgewandelt wurden, z. B. die Umlagerung von Cyclohexanonoxim in ϵ -Caprolactam (Beckmann, 1886).



Mit dieser Polyamidfaser Perlon der IG Farben erwuchs der amerikanischen Faser Nylon der Firma Du Pont ein gleichwertiges Erzeugnis. Beide Firmen arbeiteten bei der technischen Entwicklung eng zusammen.

Die letzte Entwicklung, die Herstellung von Nylon und die Konkurrenz von Perlon, erlebte Carothers selbst nicht mehr. Er heiratete am 21. Februar 1936 Helen Everett Sweetman eine Angestellte bei Du Pont. Carothers litt unter schweren manischen Depressionen. Nach dem Tod seiner Schwester kam es wieder zu einer Depression. Ein Mitarbeiter von Du Pont Julian Hill hatte beobachtet, daß Carothers sich für das Gift Kaliumcyanid interessierte. Hill konnte sich

später erinnern, daß Carothers ihm eine Liste von Chemikern aufzählte, welche sich damit umgebracht hatten. Am 29.04.1937 starb Carothers an einer Überdosis dieses Giftes. Sein einziges Kind, Tochter Jane wurde nach seinem Tode am 27. November 1937 geboren (Hill, 1971; Hermes, 1996).

Carothers hatte großen Humor und war warmherzig. Er publizierte 62 wissenschaftliche Arbeiten und hielt 69 Patente in den USA. Seit 1929 war er Mitherausgeber bedeutender chemischer Fachzeitschriften. 1930 wurde er Hauptherausgeber des Standard-Werkes *Organic Synthesis*. Als erster Industriechemiker wurde Carothers 1936 Mitglied der National Academy of Science (Hill, 1971; Pötsch, 1989, Posselt, 1992).

Der spätere Präsident der Harvard Universität James B. Conant, der Professor für organische Chemie zur selben Zeit als Carothers Dozent war, schrieb über ihn:

“Dr. Carothers’ stay at Harvard was all too short. In the brief space of time during which he was a member of the chemistry department, he greatly impressed both his colleagues and the students. He presented elementary organic Chemistry to a large class with distinction. Although he was always loath to speak in public even at scientific meetings, his diffidence seemed to disappear in the classroom. His lectures were well ordered, interesting, and enthusiastically received by a body of students only few of whom planned to make chemistry a career. In his research, Dr. Carothers showed even at this time that high degree of originality which marked his later life. He was never content to follow the beaten track or to accept the usual interpretations of organic reactions. His first thinking about polymerization and the structure of substances of high molecular weight began while he was in Harvard. His resignation from the faculty to accept an important position in the research laboratory of the du Pont Company, was Harvard’s loss but chemistry’s gain. Under the new conditions at Wilmington, he had facilities for carrying on his research on a scale that would be difficult or impossible to duplicate in most university laboratories. Those of us in academic life, however, always cherished the hope that some day he would return to university work. In his death, academic chemistry, quite as much as industrial chemistry, has suffered a severe loss.” (Adams, 1940).

Literatur

- Adams R (1940) Wallace Hume Carothers. A biography. In: Mark H, Whitby GS (ed) Collected papers of Wallace Hume Carothers on high polymeric substances. Interscience Publishers Inc., New York: XV-XIX. Derselbe Artikel auch in: Adams R (1939) Wallace Hume Carothers, 1896-1937. National Academy of Sciences of the US. Biographical Memoirs 20. 12th Memoirs
- Beckmann E (1886) Ber Dtsch Chem Ges 19: 988
- Beneke K (1996) Latex wird zu Kautschuk, Kautschuk zu Gummi. In: Über 70 Jahre Kolloid-Gesellschaft, Gründung, Geschichte, Tagungen (mit ausgesuchten Beispielen der Kolloidwissenschaften). Beiträge zur Geschichte der Kolloidwissenschaften, V. Mitteilungen der Kolloid-Gesellschaft: 9-14
- Beneke K (1996 a) Über Baumwolle zu den ersten Kunststoffen. In: Über 70 Jahre Kolloid-Gesellschaft, Gründung, Geschichte, Tagungen (mit ausgesuchten Beispielen)

len der Kolloidwissenschaften). Beiträge zur Geschichte der Kolloidwissenschaften, V. Mitteilungen der Kolloid-Gesellschaft: 14-22

Beneke K (1996 b) Die Entdeckung der Polymerisation. In: Über 70 Jahre Kolloid-Gesellschaft, Gründung, Geschichte, Tagungen (mit ausgesuchten Beispielen der Kolloidwissenschaften). Beiträge zur Geschichte der Kolloidwissenschaften, V. Mitteilungen der Kolloid-Gesellschaft: 22-26

Beneke K (1996 c) Von den Polymeren zu den Makromolekülen. In: Über 70 Jahre Kolloid-Gesellschaft, Gründung, Geschichte, Tagungen (mit ausgesuchten Beispielen der Kolloidwissenschaften). Beiträge zur Geschichte der Kolloidwissenschaften, V. Mitteilungen der Kolloid-Gesellschaft: 26-38

Carothers W H, Berchet G J (1930) Amides from ϵ -aminocaproic acid. J Am Chem Soc 52: 5289-5291

Hill J W, Carothers W H (1932) A linear superpolyanhydride and a cyclic dimeric anhydride from sebacic acid. J Am Chem Soc 54: 1569-1579

Carothers W H (1937/38) Synthetic fibers. US. P. 2 130 948 (du Pont)

Gröne H (1988) Kautschuk - der Weg zu Hüls. Der Lichtbogen, Hauszeitschrift der Hüls-Gesellschaften 1/37 Nr. 207: 4-17

Hermes M E (1996) Enough for one lifetime: Wallace Carothers, inventor of Nylon. American Chemical Society and Chemical Heritage Foundation. Chapter 9. URL: <http://pubs.asc.org/books/>

Hill J W (1971) Carothers, Wallace Hume. In Gillespie Ch C (ed) Dictionary of Scientific American Council of Learned Societies, Charles Scribner's Sons, New York 3: 85-86

Pötsch W R (1989) Carothers, Wallace Hume. In: Pötsch W.R. (Hrsg.) Lexikon bedeutender Chemiker. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/M.: 79-80

Pötsch W R (1989 a) Nieuwland, Julius Arthur. In: Pötsch W.R. (Hrsg.) Lexikon bedeutender Chemiker. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/M.: 323

Posselt D (1992) Carothers, Wallace Hume. In: Wussing H-L. (Hrsg.) Fachlexikon abc Forscher und Erfinder. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt: 114

Schlack P (1938/44) DRP 748 253 (IG Farben)

Publikationen von W. H. Carothers

Adams R, Carothers WH (1923) Platinum oxide as a catalyst in the reduction of organic compounds, II. Reduction of aldehydes. Activation of the catalyst by the salts of certain metals. J Am Chem Soc 45: 1071-1086

Carothers WH (1923) The isosterism of phenyl isocyanate and diazobenzene-imide. J Am Chem Soc 45: 1734-1738

Adams R, Carothers WH (1924) The preparation of primary alcohols by the catalytic

hydrogenation of aldehydes. J Am Chem Soc 46: 1675-1683

Carothers WH (1924) The double bond. J Am Chem Soc 46: 2226-2236

Adams R, Carothers WH (1925) A study of the effects of numerous substances on the platinum catalysis of the reduction of benzaldehyde. J Am Chem Soc 47: 1047-1063

Carothers WH, Jones GA (1925) The preparation of some primary amines by the catalytic reduction of nitriles. J Am Chem Soc 47: 3051-3057

- Carothers WH (1926) The reactivities of some tertiary bromides. *J Am Chem Soc* 48: 3192-3197
- Carothers WH, Bickford CF, Hurwitz GJ (1927) The preparation and base strengths of some amines. *J Am Chem Soc* 49: 2908-2914
- Carothers WH, Coffman DD (1929) The thermal decomposition of sodium ethyl. *J Am Chem Soc* 51: 588-593
- Carothers WH (1929) An introduction to the general theory of condensation polymers. *J Am Chem Soc* 51: 2548-2559
- Carothers WH, Arvin JA (1929) Polyesters. *J Am Chem Soc* 51: 2560-2570
- Carothers WH, van Natta FJ (1930) Glycol esters of carbonic acid. *J Am Chem Soc* 52: 314-326
- Carothers WH, Dorough GL (1930) Ethylene succinates. *J Am Chem Soc* 52: 711-721
- Carothers WH, Coffman DD (1930) The thermal decomposition of sodium and potassium methides. *J Am Chem Soc* 52: 1254-1259
- Carothers WH, Arvin JA, Dorough GL (1930) Glycol esters of oxalic acid. *J Am Chem Soc* 52: 3292-3300
- Carothers WH (1930) association polymerization and their properties of adipic anhydride. *J Am Chem Soc* 52: 3470-3471
- Hill JW (1930) Adipic anhydride. *J Am Chem Soc* 52: 4110-4114
- Carothers WH, Hill JW, Kirby JE, Jacobson RA (1930) Normal paraffin hydrocarbons of high molecular weight prepared by the action of sodium on decamethylene bromide. *J Am Chem Soc* 52: 5279-5288
- Carothers WH, Berchet GJ (1930) Amides from ϵ -aminocaproic Acid. *J Am Chem Soc* 52: 5289-5291
- Carothers WH, Williams I, Collin AM, Kirby JE (1931) A new synthetic rubber: chloroprene and its polymers. *J Am Chem Soc* 53: 4203-4225
- Carothers WH (1931) Polymerization. *Chem Rev* 8: 353-426
- Carothers WH, van Natta FJ (1931) Über die angeblichen Isomeren bei cyclischen Oxalsäureestern. *Chem Ber* 64: 1755-1759
- Carothers WH, Dorough GL, van Natta FJ (1932) The reversible polymerization of six-membered cyclic esters. *J Am Chem Soc* 54: 761-772
- Carothers WH, Hill JW (1932) The use of molecular evaporation as a means for propagating chemical reactions. *J Am Chem Soc* 54: 1557-1559
- Carothers WH, Hill JW (1932) Linear superpolyesters. *J Am Chem Soc* 54: 1559-1566
- Carothers WH, Hill JW (1932) Polyamides and mixed polyester-polyamides. *J Am Chem Soc* 54: 1566-1569
- Hill JW, Carothers WH (1932) A linear superpolyanhydride and a cyclic dimeric anhydride from sebacic acid. *J Am Chem Soc* 54: 1569-1579
- Carothers WH, Hill, JW (1932) Artificial fibers from synthetic linear condensation superpolymers. *J Am Chem Soc* 54: 1579-1587
- Carothers WH, Kirby JE (1932) A polyalcohol from decamethylene dimagnesium bromide. *J Am Chem Soc* 54: 1588-1590
- Carothers WH, Berchet GJ, Collins AM (1932) The addition of hydrogen chloride to vinylacetylene. *J Am Chem Soc* 54: 4066-4070
- Carothers WH, Coffman DD (1932) Homologs of chloroprene and their polymers. (Second paper on new synthetic rubbers). *J Am Chem Soc* 54: 4071-4076
- Hill JW (1932) Friedel-Crafts syntheses with the polyanhydrides of the dibasic acids. *J Am Chem Soc* 54: 4105-4106
- Carothers WH, Collins AM, Kirby JE (1933) The addition of hydrogen bromide to vinylacetylene, bromoprene and dibromobutene. *J Am Chem Soc* 55: 786-788
- Carothers WH, Kirby JE, Collins AM (1933) The polymerization of bromoprene. (Third paper on new synthetic rubbers). *J Am Chem Soc* 55: 789-795
- Carothers WH, Berchet GJ (1933) Vinyl ethynylmagnesium bromide and some of its reactions. *J Am Chem Soc* 55: 1094-1096
- Carothers WH, Jacobson RA (1933) Sodium vinylacetylides and vinyl ethynylcarbinols. *J Am Chem Soc* 55: 1097-1101
- Jacobson RA, Carothers WH (1933) Alpha-alkyl-beta-vinyl-acetylenes. *J Am Chem Soc* 55: 1622-1624
- Jacobson RA, Carothers WH (1933) 1-Alkyl-2-chloro-1,3-butadienes and their polymers. (Fourth paper on new synthetic rubbers). *J Am Chem Soc* 55: 1624-1627

- Carothers WH, Berchet GJ (1933) The chlorination of the hydrochlorides of vinylacetylene. *J Am Chem Soc* 55: 1628-1631
- Berchet GJ, Carothers WH (1933) Dichloro-2,3-butadiene-1,3 and trichloro-1,2,3-butadiene -1,3. *J Am Chem Soc* 55: 2004-2008
- Carothers WH (1933) The addition of thio-*p*-cresol to divinylacetylene. *J Am Chem Soc* 55: 2008-2012
- Coffman DD, Carothers WH (1933) The action of chlorine on divinylacetylene. *J Am Chem Soc* 55: 2040-2047
- Coffman DD, Nieuwland JA, Carothers WH (1933) The dihydrochloride of divinylacetylene. *J Am Chem Soc* 55: 2040-2047
- Carothers WH, Berchet GJ (1933) Halogen-4-butadienes-1,2. The mechanism of 1,4-addition and of alpha, gamma-rearrangement. *J Am Chem Soc* 55: 2807-2813
- Carothers WH, Berchet GJ (1933) The preparation of ortho-prenes by the action of Grignard reagents on chloro-4-butadiene-1,2. *J Am Chem Soc* 55: 2813-2817
- Carothers WH, Jacobson RA, Berchet GJ (1933) Mercury derivatives of vinylacetylene. *J Am Chem Soc* 55: 4665-4667
- Jacobson RA, Carothers WH (1933) 1-Halon-2-vinylacetylenes. *J Am Chem Soc* 55: 4667-4669
- Carothers WH, van Natta FJ (1933) Polyesters from ω -hydroxydecanoic acid. *J Am Chem Soc* 55: 4714-4719
- Hill JW, Carothers WH (1933) Many-membered cyclic anhydrides. *J Am Chem Soc* 55: 5023-5031
- Hill JW, Carothers WH (1933) Many-membered cyclic esters. *J Am Chem Soc* 55: 5031-5039
- Hill JW, Carothers WH (1933) Physical properties of macrocyclic esters and anhydrides. New types of synthetic musks. *J Am Chem Soc* 55: 5039-5043
- Carothers WH, Hill JW (1933) Stereochemistry and mechanism in the formation and stability of large rings. *J Am Chem Soc* 55: 5043-5052
- van Natta FJ, Hill JW, Carothers WH (1934) ϵ -Caprolactone and its polymers. *J Am Chem Soc* 56: 455-457
- Cupery ME, Carothers WH (1934) The structure of divinylacetylene polymers. *J Am Chem Soc* 56: 1167-1169
- Jacobson RA, Dykstra HB, Carothers WH (1934) The addition of alcohols to vinylacetylene. *J Am Chem Soc* 56: 1169-1170
- Carothers WH (1934) The synthetic rubber problem. *Ind Eng Chem* 26: 30-33
- van Natta FJ, Hill JW, Carothers WH (1935) Cyclic and polymeric formals. *J Am Chem Soc* 57: 925-928
- Spanagel EW, Carothers WH (1935) Macrocyclic esters. *J Am Chem Soc* 57: 929-934
- Spanagel EW, Carothers WH (1935) Meta and para rings. *J Am Chem Soc* 57: 935-936
- Hill JW (1935) Polydecamethylene oxide. *J Am Chem Soc* 57: 1131-1132
- van Natta FJ, Hill JW, Carothers WH (1936) ϵ -Caprolactone. *J Am Chem Soc* 58: 183
- Spanagel EW, Carothers WH (1936) Preparation of macrocyclic lactones by depolymerization. *J Am Chem Soc* 58: 654-656
- Carothers WH (1936) Polymers and polyfunctionality. *Trans Faraday Soc* 32: 39-49

Patente von W. H. Carothers

- Carothers WH, Collins AM (1934) Addition product from monovinylacetylene and hydrogen halide. US 1 950 431 March 13, 1934 (du Pont)
- Carothers WH, Collins AM (1934) Polymers such as those of 2-chloro-1,3-butadiene. US 1 950 432 March 13, 1934 (du Pont)
- Carothers WH, Collins AM (1934) Polymerization of 2-halo-1,3-butadiene. US 1 950 433 March 13, 1934 (du Pont)
- Carothers WH, Collins AM, Kirby JE (1934) Polymerizing 2-halo-1,3-butadiene. US 1 950 438 March 13, 1934 (du Pont)
- Carothers WH, Kirby JE (1934) Polymerization of 2-chloro-1,3-butadiene. US 1 950 439 March 13, 1934 (du Pont)
- Carothers WH, Coffman DD (1934) Halobutadienes. US 1 950 441 March 13, 1934 (du Pont)
- Carothers WH, Berchet GJ, Jacobson RA (1934) Vinylethynylcarbinol polymers. US 1 963 074 June 19, 1934 (du Pont)
- Carothers WH, Jacobson RA (1934) Vinylethynyl derivatives. US 1 963 934 June 19, 1934 (du Pont)

- Carothers WH, Berchet GJ (1934) Preparation of vinylacetyl derivatives. US 1 963 935 June 19, 1934 (du Pont)
- Carothers WH, Berchet GJ (1934) Di- and tri-chloro-1,3-butadienes and their polymers. US 1 965 369 July 24, 1934 (du Pont)
- Carothers WH, Collins AM, Kirby JE (1934) Rubber-like polymerization products of 2-chloro-1,3-butadiene. US 1 967 860 July 24, 1934 (du Pont)
- Carothers WH, Collins AM (1934) Cyclic compounds prepared from β -substituted α,γ -dienes, etc. US 1 967 862 July 24, 1934 (du Pont)
- Carothers WH (1935) Trimethylene carbonates, etc. US 1 995 291 March 26, 1935 (du Pont)
- Carothers WH, Berchet GJ (1935) Dichlorobutadiene. US 1 998 442 April 23, 1935 (du Pont)
- Carothers WH (1935) Alkylated lead phenolates. US 2 008 003 July 16, 1935 (du Pont)
- Carothers WH (1935) Esters of dibasic acids. US 2 012 267 August 27, 1935 (du Pont)
- Carothers WH, Jacobson RA (1935) Alcohol addition products of unsaturated compounds such as mono- or di-vinylacetylenes. US 2 013 725 September 10, 1935 (du Pont)
- Carothers WH, Berchet GJ, Jacobson RA (Laminated glass (Safety glass). US 2 019 118 October 29, 1935 (du Pont)
- Carothers WH, Hill JW (1935) Cyclic esters. US 2 020 298 November 12, 1935 (du Pont)
- Carothers WH, Collins AM, Kirby JE (1936) Polymerization products suitable for molded articles. US 2 029 410 February 4, 1936
- Carothers WH (1936) 2-Chloro-1,3-butadiene, etc. US 2 038 548 April 28, 1936
- Carothers WH (1936) Hydrogen Polysulfide addition products of unsaturated aliphatic hydrocarbons (resinous products suitable for use in film forming compositions). US 2 061 018 November 17, 1936 (du Pont)
- Carothers WH, Collins AM, Kirby JE (1937) Polymerizing compounds such as 2-chloro-1,3-butadiene. US 2 066 329 January 5, 1937 (du Pont)
- Carothers WH, Collins AM, Kirby JE (1937) Polymerizing 2-chloro-1,3-butadiene in the presence of vinyl compounds to form rubber-like products. US 2 066 330 January 5, 1937 (du Pont)
- Carothers WH, Collins AM, Kirby JE (1937) Polymerizing 2-chloro-1,3-butadiene, etc. US 2 066 331 January 5, 1937 (du Pont)
- Carothers WH (1937) Chlorination products of polymerized 2-chloro-1,3-butadiene, etc. US 2 067 172 January 12, 1937 (du Pont)
- Carothers WH (1937) Linear condensation "superpolymers" suitable for production of pliable, strong elastic fibers. US 2 071 250 February 16, 1937 (du Pont)
- Carothers WH (1937) Synthetic rubber and initial materials for its production. US 2 072 867 March, 1937 (du Pont)
- Carothers WH, Berchet GJ (1937) Butadienyl compounds. US 2 073 363 March 9, 1937 (du Pont)
- Carothers WH (1937) Dispersing and polymerizing 2-chloro-1,3-butadiene. US 2 080 558 May 18, 1937 (du Pont)
- Carothers WH, Berchet GJ (1937) Vinylacetylene derivatives. US 2 082 568 June 1, 1937 (du Pont)
- Carothers WH, Jacobson RA (1937) Vinylacetylene derivatives. US 2 082 569 June 1, 1937 (du Pont)
- Carothers WH, Collins AM (1937) Dihalogen butadienes. US 2 102 611 December 21, 1937 (du Pont)
- Carothers WH (1938) Halogenated butadienes. US 2 104 789 January 11, 1938 (du Pont)
- Carothers WH (1938) Tertiary nonaromatic amines. US 2 110 199 March 8, 1938 (du Pont)
- Carothers WH (1938) Depolymerization of linear polyacetals. US 2 110 499 March 8, 1938 (du Pont)
- Carothers WH, Dykstra HB (1938) Ketals. US 2 124 686 July 26, 1938 (du Pont)
- Carothers WH (1938) Linear polyamides suitable for spinning into strong pliable fibers. US 2 130 523 September 20, 1938 (du Pont)
- Carothers WH (1938) Diamine dicarboxylic acid salts (suitable for forming spun fibers, etc.). US 2 130 947 September 20, 1938 (du Pont)
- Carothers WH (1938) Synthetic fibers. US 2 130 948 September 20, 1938 (du Pont)
- Carothers WH (1938) Shaped articles from synthetic polymers. US 2 137 235 November 22, 1938 (du Pont)
- Carothers WH (1939) Synthetic fibers. Can. 379 253 January 31, 1929 (du Pont)

Carothers WH (1939) Synthetic polyamide resins. US 2 149 273 March 7, 1939 (du Pont)

Carothers WH (1939) Stockings knitted from synthetic polyamide fibers. US 2 157 116 May 9, 1939 (du Pont)

Carothers WH (1939) Polyamides. US 2 158 064 May 16, 1939 (du Pont)

Carothers WH, Hill JW (1939) Cyclic esters. US 2 163 268 June 20, 1939 (du Pont)

Carothers WH, Graves GD (1939) Polyamides. US 2 163 584 June 27, 1939 (du Pont)

Carothers WH (1939) Polyamides suitable for use in coatings, etc. US 2 174 619 October 3, 1939 (du Pont)

Carothers WH, Berchet GJ (1939) 2,3-Butadienyl amines. US 2 136 177 November 8, 1939 (du Pont)

Carothers WH, Berchet GJ (1939) Reaction products from 4-halo-1,2-butadienes and alkaline earth or alkali metal compounds. US 2 136 178 November 8, 1939 (du Pont)

Carothers WH, Collins AM (1939) Hydrohalogenation of vinylacetylene. US 2 178 737 November 7, 1939 (du Pont)

Carothers WH (1940) Flexible coated fabric suitable for containers or wearing apparel. US 2 188 332 January 30, 1940 (du Pont)

