

m-tert. Butyltoluol: Es wird zunächst Toluol in Gegenwart von AlCl_3 mit tert. Butylchlorid zu einem ca. 70% m-tert. Butyltoluol und ca. 30% p-tert. Butyltoluol, aber kein o-tert. Butyltoluol enthaltendes Isomerengemisch umgesetzt²¹⁾. Dieses wird dann durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad sulfoniert, die verdünnte Lösung der Sulfosäure mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ neutralisiert und aus den Ba-Salzen durch mehrfaches Umlösen das leicht lösliche Ba-Salz des p-Produktes abgetrennt. Aus dem so gereinigten Ba-Salz des m-Isomeren wurde die Sulfo-Gruppe durch Einblasen von überhitztem Wasserdampf in die Mischung des Ba-Salzes mit 50%iger Schwefelsäure abgespalten und der freie Kohlenwasserstoff übergetrieben. Ca. 25% Ausbeute bezogen auf Toluol. Kp. 187° . $d_4^{20} = 0,850$, $n_D^{20} = 1,4918$.

p-tert. Butyltoluol: 1 Gew.-Teil Toluol wird mit der gleichen Molzahl Isobutylalkohol vermischt und in die Lösung unter Rühren und Kühlung 1 Gew.-Teil rauchende Schwefelsäure allmählich eingetragen. Nach 3–4 Stunden wird mit Wasser verdünnt, worauf sich der gebildete Kohlenwasserstoff abscheidet. Dieser wird mit Schwefelsäure und Wasser gewaschen, getrocknet und fraktioniert destilliert²²⁾. Ausbeute an p-tert. Butyltoluol 60%. Kp. $191\text{--}192^\circ$; $n_D^{20} = 1,4920$, $d_4^{20} = 0,862$.

o-tert. Butyltoluol siehe Fußnote 3).

p-n-Propyltoluol wurde analog dem p-Äthyltoluol von p-Toluidin ausgehend über das p-Bromtoluol und durch Umsetzen desselben mit n-Propylbromid nach Fittig hergestellt. Ausbeute 50%. Kp. 183° .

Auch das o- und m-Isomere wurde in gleicher Weise gewonnen.

o-n-Propyltoluol: Herstellung analog dem o-Äthyltoluol mit ungefähr gleicher Ausbeute. Kp. 181°C .

m-n-Propyltoluol: Herstellung analog dem m-Äthyltoluol mit ähnlicher Ausbeute. Kp. 177°C .

1,3-Dimethyl-5-Äthylbenzol: Von reinem m-Xylol ausgehend wurde durch Einwirkung von molekularen Mengen Acetylchlorid und FeCl_3 das Keton von Kp. $227\text{--}228^\circ$ erhalten²³⁾ (Ausbeute 60%). Dieses wurde nach Clemmensen zum Kohlenwasserstoff reduziert. Ausbeute 35% bezogen auf Keton. Kp. $183,5\text{--}186$; $d_4^{20} = 0,861$, $n_D^{20} = 1,501$.

1,4-Dimethyl-2-äthylbenzol: Reines p-Xylol wurde durch Einwirkung von molekularen Mengen AlCl_3 mit Acetylchlorid in CS_2 zum 2,5-Dimethylacetophenon vom Kp. $230\text{--}231^\circ$ umgesetzt²⁴⁾ (Ausbeute 45%) und dieses nach Clemmensen in den Kohlenwasserstoff übergeführt. Ausbeute 35%. Bezogen auf Keton. Kp. 185° ; $d_4^{20} = 0,8820$, $n_D^{20} = 1,5047$.

²¹⁾ In Anlehnung an J. B. Shoemith u. J. F. Mc Gechen, J. chem. Soc. 1930, 2231.

²²⁾ Nach: Verley, Bull. Soc. chim. France, (3) 19, 67 [1898].

²³⁾ A. Clauss, Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 230 [1886].

²⁴⁾ A. Clauss, ebenda 18, 1956 [1885].

1,2-Dimethyl-4-Äthylbenzol: Aus reinem o-Xylol wurde durch Umsetzung mit Acetylchlorid und AlCl_3 das 3,4-Dimethylaceto-1-phenon von Kp. $246\text{--}247^\circ$ dargestellt²⁵⁾ (Ausbeute 50%) und dieses nach Clemmensen in den Kohlenwasserstoff umgewandelt (Ausbeute 35%).

Kp. $187\text{--}188$; $d_4^{20} = 0,8752$; $n_D^{20} = 1,5032$.

1,5-Dimethyl-2-Äthylbenzol.

Man bringt in ein Gemisch von ca. 1 Mol m-Xylol und 1 Mol Acetylchlorid unter Rühren allmählich die etwa $1\frac{1}{2}$ Mol, bezogen auf Acetylchlorid, entsprechende Menge AlCl_3 bei $50^\circ \text{C}^{26)}$ ein. Das Reaktionsgemisch wurde in üblicher Weise aufgearbeitet, so daß schließlich mit ca. 45% Ausbeute das 1,5-Dimethyl-2-acetylbenzol isoliert wurde. Kp. $230\text{--}232^\circ \text{C}$.

Das Keton wurde nach Clemmensen reduziert. Ausbeute an Kohlenwasserstoff ca. 40% bezogen auf 1,5-Dimethyl-2-acetylbenzol.

Kp. $186\text{--}187^\circ \text{C}$; $d_4^{20} = 0,8760$, $n_D^{20} = 1,5029$.

Prehnitol (1,2,3,4-Tetramethylbenzol). Roh-Pseudocumol wird sorgfältig gereinigt durch mehrfaches Umkristallisieren der Sulfosäure und Regenerieren des Kohlenwasserstoffes durch Erhitzen im Wasserdampfstrom²⁷⁾.

3-Brom-1,2,4-Trimethylbenzol entsteht neben viel festem 5-Brompseudocumol beim Bromieren von sorgfältig gereinigtem Pseudocumol²⁸⁾. Man kühlt die flüssigen, das erste Substitutionsprodukt enthaltende Anteile des Bromierungsgemisches auf -20 bis -25° ab und saugt die sich abscheidenden festen Produkte ab. Man behandelt das so mehrfach gereinigte Filtrat mit Chlorsulfonsäure, zerlegt das Sulfonsäurechlorid mit alkohol. NaOH, kristallisiert das Na-Salz wiederholt um und spaltet den Sulfo-Rest mittels Wasserdampf in Gegenwart von HCl ab. (Ausbeute ca. 5–10%). Das 3-Brom-1,2,4-Trimethylbenzol hatte Kp. $227\text{--}229^\circ$ und Fp. $<-25^\circ$, während 5-Brompseudocumol Kp. $233\text{--}235^\circ$; Fp. $+73^\circ$ hat.

Das 3-Brompseudocumol wurde dann mit Mg in Äther zum 1,2,4-Trimethylphenylmagnesiumbromid umgesetzt, dieses unter heftiger Reaktion langsam mit einer Lösung von Dimethylsulfat und Äther versetzt, das Umsetzungsprodukt mit verdünnter HCl zersetzt, das Dimethylsulfat mit Na-Methylat zerstört, der Alkohol herausgewaschen und das nach dem Trocknen und Abäthern zurückbleibende Öl über Na fraktioniert destilliert²⁹⁾ (Ausbeute 60% bezogen auf 3-Brompseudocumol). Das so erhaltene Prehnitol hatte Kp. $202\text{--}203^\circ$, $d_4^{20} = 0,897$, $n_D^{20} = 1,5170$.

Sämtliche Präparate wurden der Feinfraktionierung unterworfen.

Eingeg. 1. Oktober 1946.

[A 28].

²⁵⁾ A. Clauss, J. prakt. Chem. (2) 41, 409 [1890].

²⁶⁾ J. Mazurewitsch, Chem. Ztbl. 1911 11. [1921].

²⁷⁾ G. Schultz, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 3603 [1909].

²⁸⁾ In Anlehnung an O. Jacobsen, Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 2822 [1888].

²⁹⁾ In Anlehnung an L. J. Smith u. F. H. Mc Dougall, J. Amer. chem. Soc. 51, 3002 [1929].

Moderne Mottenmittel

Entwicklungsgeschichte des „Eulan“

Von Dr. H. STÖTTER, Leverkusen

Entwicklung bis zu den Triphenylmethan-Derivaten

Die Ereignisse der letzten 10 Jahre haben das Erscheinen eines Berichtes verzögert, der über die vor etwa 25 Jahren im Werk Leverkusen der Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. begonnenen Arbeiten zur Bekämpfung von Textilschädlingen unterrichten sollte, Arbeiten, die in ihrer Auswirkung den heute in allen Kulturländern bekannten Begriff der Mottenechtheit und der „Mottenechten Wolle“ schufen. Da in letzter Zeit wiederholt von anderer Seite über Forschungsergebnisse neueren Datums auf diesem Gebiet berichtet wurde¹⁾, dürfte der vorliegende Aufsatz über die Entwicklungsgeschichte des Eulans, durch das dieses Problem gelöst wurde, auch aus historischen Gründen von Interesse sein.

Die erste Anregung nach neuen und besseren Bekämpfungsmitteln und Bekämpfungsmethoden der Kleidermotte gab die

¹⁾ Anmerkung der Redaktion: Die großen Arbeiten, „Über neue sulfogruppenhaltige Mottenschutzmittel“ sowie „Konstitution und toxische Wirkung von natürlichen und neuen synthetischen insekten-tötenden Stoffen“ von P. Läger, Firma Geigy, Basel, erschienen bekanntlich in Helv. chim. Acta 27, 71 [1944]; 27, 892 [1944]. (Vgl. dazu auch die Rundschau notiz in dieser Zeitschrift 57, 53 [1944]). Die Redaktion hatte sich daraufhin an den Autor und vor allem den Herausgeber Prof. Fichter, Basel, mit der Bitte um Nachdruckerlaubnis gewandt und auf Grund der freundlichen Bemühungen Prof. Fichters die Zusage erhalten, es werde ein Beitrag in völlig neuer Fassung für die „Angewandte Chemie“ zur Verfügung gestellt werden. Gleichzeitig ist mit der wissenschaftlichen Abteilung der Farbenwerke Leverkusen vereinbart worden, daß auch von dieser Seite ein Aufsatz abgeliefert würde, in welchem die bedeutenden, dort erzielten Ergebnisse dargelegt werden. Aus verschiedenen Gründen ist nun der ersterwähnte Beitrag nicht mehr zustande gekommen, so daß hier der zweite allein vorgelegt wird.

durch den ersten Weltkrieg verursachte Verknappung der Wollbestände und die erschwerte Devisenlage. Ein Anhaltspunkt für die Bearbeitung dieses Problems war die in Leverkusen von Meckbach gemachte Beobachtung, daß mit Martiusgelb gefärbte tierische Faser von Motten nicht angegriffen wird.

Als Leverkusen mit diesen Arbeiten begann, war das zunächst gestellte Ziel der Ersatz der bekannten flüchtigen Mottenmittel des Haushaltes durch nicht flüchtige, also dauernd wirksame Haushaltsmittel. Damit war anwendungstechnisch vorerst das Arbeitsgebiet bestimmt, und der chemische Charakter etwaiger Wirkstoffe mehr oder weniger festgelegt. Für den vorgesehenen Zweck kamen nur einfachst anzuwendende, wasserlösliche Substanzen in Betracht. Solche hochwirksamen Schutzstoffe wurden in der Flußsäure und ihren Salzen gefunden, von denen dann ein Doppelsalz, das Aluminiumammoniumfluorid $\text{AlF}_2 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ als Motteneulan 1922 in den Handel kam.

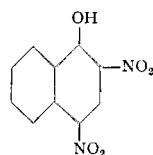
Wie schon die salzartige Zusammensetzung der Substanz erkennen läßt, konnte der durch dieses erste Eulan erreichbare Mottenschutz keine genügende Naßechtheit, geschweige denn Waschbeständigkeit, besitzen. Wo aber diese Eigenschaften nicht benötigt wurden, war der erzielte Mottenschutz von unbegrenzter Dauerwirkung. Heute sind diese Verfahren längst überholt und finden größere Verwendung nur mehr im Ausland, vor allem in den USA.

Alle Versuche solche Schutzstoffe durch Beizen und ähnliche Fixierungsmethoden oder in kolloidaler Verarbeitung fester auf

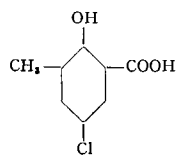
die Faser zu bringen, waren ohne greifbares Ergebnis, hatten auch teilweise ungünstigen Einfluß auf die sonstigen Qualitätseigenschaften der Wolle.

Von gleich großer Wirksamkeit wie Flußsäure und ihre Salze erwies sich die Selensäure. Verwendet man im Farbbad statt der Schwefelsäure Selensäure, deren Preis aber z. Zt. noch prohibitiv sein dürfte, so erhält man auf diese einfache und elegante Weise einen ausgezeichneten, allerdings nicht wasser- und waschechten Mottenschutz. Ein Echtheitseffekt von solchen Eigenschaften konnte nur durch Schutzmittel mit der Konstitution von Farbstoffen oder ähnlichen Verbindungen erzielt werden. In dieser Richtung gingen die weiteren Arbeiten mit dem Ziel, Mottenschutzmittel für die großtechnische Anwendung zu schaffen.

Der günstige Einfluß der Halogensubstitution auf die Wirksamkeit einer Substanz als Mottenmittel war vom Paradichlorbenzol und chloriertem Naphtalin bekannt. Die Schutzwirkung der Hydroxyl-Nitro-Gruppierung hatte die Erfahrung an der Pikrinsäure und dem Martiusgelb gezeigt. Da als praktisch verwertbar nur eine nicht gefärbte Substanz in Betracht kam, war es naheliegend, den Einfluß des Ersatzes der Nitro-Gruppen im Martiusgelb durch das im Paradichlorbenzol bewährte Halogen zu untersuchen. Es zeigte sich, daß auch das 2,4-Dichlor-1-naphtol eine bemerkenswerte Wirkung als Mottenmittel besitzt. Um wieder eine wasserlösliche Verbindung zu erhalten, war der nächste Schritt die Einführung einer löslich machenden Gruppe in den wirksamen Komplex und führte zur Prüfung der 4-Chlor-1,2-oxynaphtoesäure, der 2,4-Dichlorsalicylsäure, der 4-Chlor-o-Kresotinsäure, u. a.



Martiusgelb

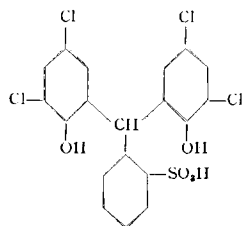


4-Chlor-o-Kresotinsäure

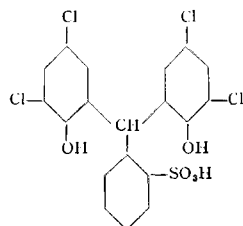
Als Ergebnis dieser Arbeiten kam 1927 die 4-Chlor-o-Kresotinsäure als erstes aus saurem Bad auf tierische Faser ziehendes Mottenmittel (Eulan RH F) in den Handel. War auch die Anwendung dieses Produktes denkbar einfach, der erzielte Mottenschutz sehr wirksam, so fehlte diesen Carbonsäuren naturgemäß noch jede Waschbeständigkeit.

Der Versuch, durch Kondensation zweier Molekeln 4-Chlor-Salicylsäure mit Formaldehyd größere, evtl. waschbeständigere Molekeln zu schaffen, ergab keine verbesserte Waschechtheit, während andererseits die nachträgliche Chromierung der Schutzstoffausfärbung zwar zu einer waschbeständigen Fixierung der 5,5-Dichlor-2,2'-dioxy-diphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure führte, aber auch den Verlust der Wirksamkeit verursachte. Dieses Ergebnis bestätigte die Bedeutung der Wechselwirkung Halogen-Hydroxyl in 1,4-Stellung für die Wirksamkeit dieser Gruppierung und widerlegte gleichzeitig die weitverbreitete Auffassung von einer Schutzwirkung gegen Mottenfraß durch Chromieren.

Ein Mottenmittel von brauchbaren färbereitechnischen Eigenschaften wurde dann durch Kondensation zweier Molekel 4-Chlorphenol bzw. 2,4-Dichlorphenol mit o-Sulfobenzaldehyd erhalten, dem seit 1927 im Handel befindlichen „Eulan neu“ (im Ausland auch Eulan N).



Eulan neu



Eulan CN

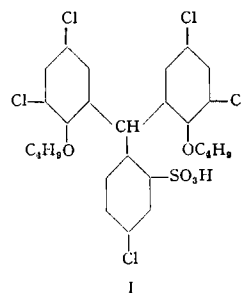
Eulane dieses Typs haben färbereitechnisch die Eigenschaften saurer Wollfarbstoffe gleichen Aufbaus. In ihnen vereinigt sich hohe biologische Wirksamkeit mit der Qualität eines guten sauren Wollfarbstoffes, wobei durch richtige Auswahl der Substituenten

ein gutes Egalisieren mit praktisch erschöpfendem Ausziehen des Wirkstoffes aus der Färbeflotte und einer großen Haftfestigkeit auf der Faser, und damit gute Waschechtheit, erzielt wurde. Jede Verwandtschaft zur pflanzlichen Faser fehlt. Aber gerade das soll ja bei einem Schutzstoff gegen Mottenfraß erreicht werden, da man aus Ersparnisgründen ein restloses Erfassen des Schutzstoffes durch die tierische Faser erreichen, sein zweckloses Vergeuden auf die nicht gefährdete pflanzliche Faser aber vermeiden will. Schutzmittel z. B. auf Basis von Cellulosefarbstoffen dürften sich, unter den für Mischgewebe üblichen Färbbedingungen angewandt, in dieser Hinsicht ungünstiger verhalten.

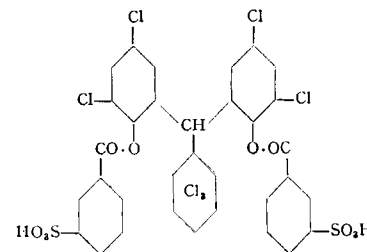
Bei Ersatz der im Aldehyd-Rest o-ständigen Sulfo-Gruppe durch eine p-ständige ergibt sich eine Erhöhung der Wirksamkeit des Schutzstoffes, die aber unbedeutend ist gegen die Wirksamkeitssteigerung durch Einführen eines Chlorsubstituenten in die 4-Stellung bzw. von 2 Chlorsubstituenten in die 4,5-Stellung zum Methan-Rest. Dagegen bewirkt Halogensubstitution in der 2- bzw. 2,6-Stellung zum Methan-Rest ein starkes Absinken der Wirksamkeit.

Die Pentachlor-dioxy-triphenylmethan-sulfosäure, das Eulan CN des Handels, zeichnet sich neben sehr guter Wasch- und Waschechtheit dadurch aus, daß es auch aus neutraler Flotte auf die tierische Faser zieht und sich daher sehr gut für die Eulanbehandlung von Mischfasern eignet.

Spitzenprodukte in Bezug auf Wirksamkeit und Wasch-Waschechtheit erhält man auf der Basis des Triphenylmethan-Gerüsts durch geeignete Verätherung oder Veresterung der Hydroxyl-Gruppen. Solche Äther bzw. Ester sind die Pentachlor-dibutoxy-triphenylmethan-sulfosäure (I) und der Bis-Sulfobenzoesäureester des Heptachlor-dioxy-triphenylmethans (II):



I



II

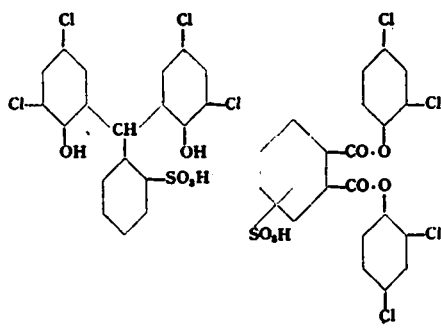
Neben hoher Wirksamkeit und ausgezeichneter Löslichkeit zeichnet sich dieser Disulfobenzoesäureester durch sehr gutes Ziehvermögen auch aus neutraler Flotte aus.

Wenn in dem Bis-disulfobenzoesäureester trotz der Erhöhung des Mol-Gewichtes von 517,5 auf 885,5 durch Eintritt der beiden wirkungslosen Sulfobenzoesäure-Reste die Wirksamkeit des Eulan CN mit Mol-Gewicht 528,5 zumindest erreicht wird, so beweist das wieder, wie ausschlaggebend die Stellung der Substituenten sich im Schutzstoff auswirkt. Die Einführung einer Sulfo-Gruppe in eine wirksame Molekel wirkt fast immer abschwächend. So ist Naphtolgelb S auch unter Berücksichtigung der molekularen Verhältnisse weniger wirksam als Martiusgelb, die Pentachlor-dioxytriphenylmethan-sulfosäure in der Wirkung wesentlich schwächer als das nicht sulfurierte Triphenylmethan, das Kondensationsprodukt aus einer entsprechenden Benzaldehyddisulfosäure und zwei Mol. Dichlorphenol ist praktisch wirkungslos.

Unter Zugrundelegung eines Mol. Gew. von 515,5 verhält sich die Wirksamkeit des Pentachlor-dioxy-triphenylmethans zu der seiner Sulfosäure bzw. des Bis-Sulfobenzoesäureesters wie 1 : 5 : 2, d. h. die im Triphenylmethan-Rest eingebaute Sulfo-Gruppe drückt die Wirksamkeit auf 1/5 herab, die Einführung zweier Sulfo-Gruppen in Abseitsstellung nur um die Hälfte.

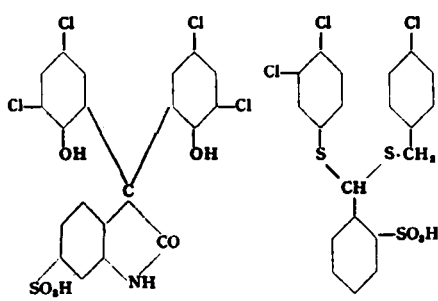
Das Erscheinen dieser auf Basis Triphenylmethan aufgebauten, aus saurer Flotte auf die Faser waschbeständig aufziehenden, neuartigen Mottenschutzmittel war der Anreiz zu verschiedenen Versuchen des Auslandes, unter Verwendung der als wirksam erkannten Gruppen bzw. Konfiguration dieser Schutzstoffe, ähnliche Produkte herzustellen. In diesen Rahmen fallen z.B. der Bis-2,4-dichlorphenolester der Sulfophthalsäure (III), ferner die Kondensationsprodukte nach EP. 419 179 aus substituierten

Phenolen, Formaldehyd, Harnstoff usw., Kondensationsprodukte aus Isatnsulfosäure und Halogenphenolen (IV), aus Benzaldehyden mit Benzylmercaptanen oder Mercaptanen (V).



Eulan neu
DRP. 503856
ausgegeben 29. 7. 1930
angemeldet 25. 3. 1927

III
E.P. 391715
4. 5. 1933
16. 11. 1932



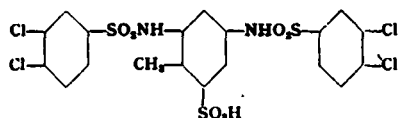
IV
DRP. 641625
17. 7. 1933
schweiz. Priorität
3. 9. 32

V
EP. 498938
25. 11. 1937
schweiz. Priorität
25. 11. 36

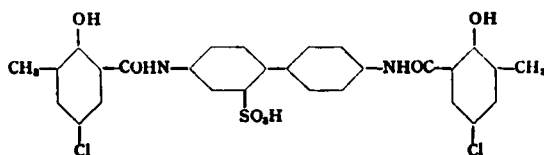
Praktische Verwendung scheinen diese Produkte nicht gefunden zu haben. Sie haben wohl nur theoretisches Interesse als Abarten von Eulan neu.

Aufbau von Mottenschutzmitteln mit Hilfe aktiver Gruppen.

Nachdem die Bedeutung der Halogen-Hydroxyl-Gruppierung, wie überhaupt die besondere Wirksamkeit der Halogensubstitution in 4- bzw. 4,5-Stellung in den $\text{Ar} \cdot \text{CH}_3$, $\text{Ar} \cdot \text{CO}$, $\text{Ar} \cdot \text{SO}_3$, $\text{Ar} \cdot \text{NH}_2$, $\text{Ar} \cdot \text{OH}$ -Resten durch unsere Arbeit erkannt war, konnte man durch Einbau solcher wirksamen Gruppen natürlich nicht nur auf der Basis des Triphenylmethans und ähnlicher Konfigurationen, sondern auch unter Verwendung anderer an sich unwirksamer, aber ausbaufähiger Grundkörper zu sauer ziehenden Mottenschutzmitteln gelangen. Solche Schutzstoffe auf Basis einer Phenylendiaminsulfosäure, einer Benzidinsulfosäure finden sich im DRP 506 988, angem. am 23. 6. 1928, ausgegeben am 15. 9.



Bis-1,2-Dichlorbenzol-4-sulfo-2'4'-toluylendiamin-6'sulfosäure

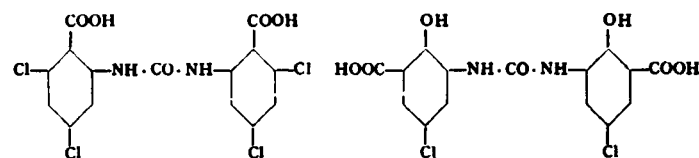
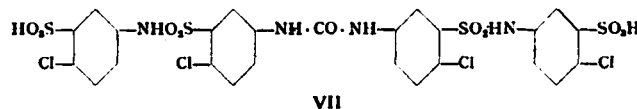
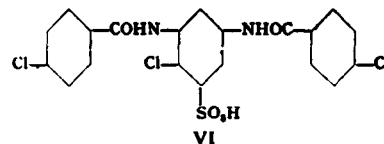


Bis-5-Chlor-3-methyl-2-oxybenzoylbenzidinmonosulfosäure

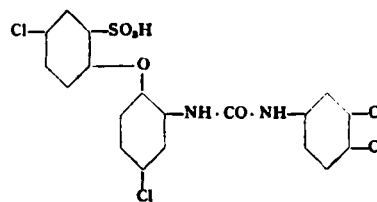
1930 und wurden z.B. im Bis-4-chlorbenzoyl-2'4'-diamino-1'-chlorbenzol-6'sulfosäure (VI), in Harnstoffen aus 4-Amido-1-chlorbenzol-2-sulfo-4'-chloranilid-3'sulfosäure (VII), aus 2-Amido-4,6-dichlorbenzoesäure (VIII), aus 2-Amido-4-chlor-salicylsäure (IX) und anderen Kombinationen ebenfalls schon in den Jahren 1927 und 1928 von *Hulsmann* hergestellt.

Es ist dies der gleiche Typ von Verbindungen, wie er, in dem an Wirksamkeit bisher wohl besten

Vertreter dieser Gruppe wasserlöslicher Harnstoffe, dem Mitin FF der Firma *Gelgy* vorliegt, indem die richtige Abstimmung der wirksamen



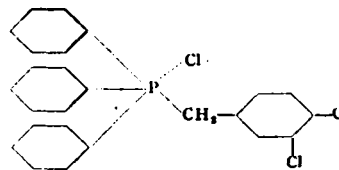
Komponenten gefunden wurde und in denen die Chlorsubstituenten wieder in der bestgeeigneten 4 und 3,4 Stellung stehen.



Mitin FF (Gelgy) (Schweizer Pt. 220682 v. 5. 2. 1940)
(Schweizer Pt. 215328 v. 16. 6. 1938).

Ganz besonders günstige Ergebnisse erreicht man aber durch Kombination wirksamer Gruppen mit solchen Grundkörpern, die an sich schon einen mehr oder minder hohen Grad von Wirksamkeit zeigen. Solche günstigen Fälle liegen vor bei gewissen metallorganischen Verbindungen, bei Sulfonamiden, Sulfonen, Sulfoxiden, Sulfosäureestern, Thioharnstoffen, um einige besonders markante Vertreter zu nennen.

So ergab die bei unseren Arbeiten festgestellte hohe Wirksamkeit des Triphenylphosphins und die anwendungstechnisch bedingte Notwendigkeit nach einem aus neutraler, wäßriger Lösung waschbeständig auf die tierische Faser ziehenden Schutzstoff die Untersuchung quaternärer Phosphoniumsalze. Es war wiederum eine Steigerung der Wirksamkeit vom Anlagerungsprodukt des Benzylchlorids über das 4-Chlorbenzylchlorid zum bestwirkenden 3,4-Dichlorbenzylchlorid festzustellen. Das Tryphenyl-3,4-dichlorbenzyl-phosphoniumchlorid ist der wirksame Bestandteil des Eulan NK, das seit 1930 im Handel ist.



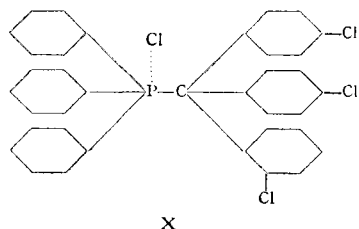
Eulan NK

Angemeldet DRP. 506987 v. 21. 5. 28.
Ausgegeben 11. 9. 1930.

Diese Phosphoniumsalze ziehen schon bei niederen Temperaturen mit guter Haftfestigkeit auf die tierische Faser und ergeben bei einer Anwendungstemperatur von etwa 60° C die optimale Waschbeständigkeit. Ihre hervorragende Wirksamkeit macht sie für die Nachbehandlung von Fertigfabrikaten besonders geeignet.

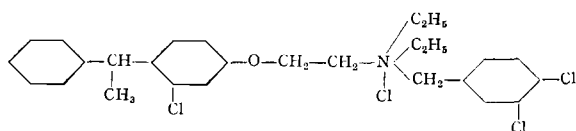
Spitzenprodukte von bisher bei Mottenschutzmitteln dieser Reihe unerreichter Wasch- und Walkechtheit wurden durch die Anlagerung von Halogensubstitutionsprodukten des Diphenyl- und Triphenyl-Chlormethans an Triphenylphosphin (X) hergestellt, womit wohl die Grenze der heute technisch möglichen und auch praktisch notwendigen Waschechtheit des Mottenschutzes erreicht sein dürfte. Überschreitet nämlich der Grad der Haftfestigkeit eines solchen Schutzstoffes ein gewisses Höchstmaß, so

scheint zwangsläufig damit eine Lockerung der Farbstoffbindung bei gefärbter Faser verbunden zu sein, wenn nicht, wie bei küpen-gefärbter Wolle, sich Farbstoff und Schutzstoffbindung indifferent verhalten. Bei Weißware erübrigt sich natürlich dieser Einwand,

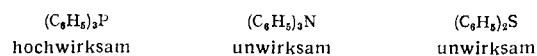


und man erhält bei einer Ausrüstungstemperatur von etwa 60° C eine praktisch unbegrenzte Waschbeständigkeit des Mottenschutzes.

In der Richtung neutral ziehender Mottenmittel liefern auch ergebnisreiche Versuche auf Basis quaternärer Sulfonium- und Ammonium-Verbindungen. Besonders aus letzteren konnten recht wirksame Kombinationen erhalten werden. (FP. 826 142 mit deutscher Priorität vom 3. 9. 36. und 10. 12. 36.). Eine quaternäre Ammoniumverbindung von guter Wirkung ist z. B.

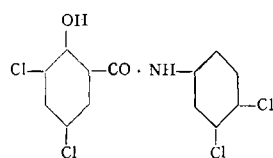


Da aber sowohl dem Triphenylamin, wie dem Diphenylsulfid die hohe Eigenwirkung fehlt, wie sie im Triphenylphosphin



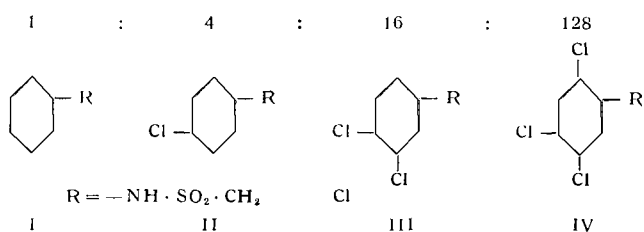
vorliegt, so erreichen die quaternären Verbindungen des Ammoniums und Sulfoniums nicht den Schutzeffekt des Phosphoniumsalzes.

Bei der bereits erwähnten Prüfung der Halogenoxycarbonsäuren waren auch die Anilide dieser Carbonsäuren auf ihre schützende Wirkung untersucht worden. Die ausgezeichnete Wirkung der in 4 und 3,4 Stellung im Anilin-Rest halogensubstituierte



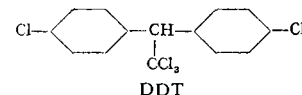
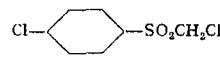
2,4-Dichlorsalicylsäure-3',4'-dichloranilid

Verbindungen war Veranlassung, auch Arylsulfonamide als Mottenschutzmittel zu prüfen. Dabei zeigte sich wiederum der maßgebende Einfluß der Halogensubstitution, aber auch die Tatsache, daß der Sulfonamid-Gruppe als solcher, die Eignung, wertvolle Schutzstoffe zu bilden, zukommt. Die Steigerung der Schutzwirkung läßt sich besonders gut an folgender Reihe von Sulfonamiden verfolgen, deren Wirksamkeit sich wie 1:4:16:128 verhält, d. h. II ist 4 mal, III ist 16 mal, IV ist 128 mal so wirksam wie I.



In dem seit 1934 im Handel befindlichen Eulan BL ist als Wirkstoff das 3,4 Dichlor-benzolsulfomethylamid enthalten. Die bei den Sulfonamiden erkannte hohe Wirksamkeit des Halogenarylsulfon- bzw. Halogenalkylsulfon-Restes veranlaßte die eingehende Prüfung der Gruppe der Sulfoxyde, Sulfone, Sulfosäureester, wobei die Bedeutung der Halogensubstitution und ihrer Stellung in der Molekel neuerdings bestätigt wurde. Es ist immer wieder die 4- bzw. 3,4-Stellung des Halogens, die die besten Wirksamkeiten ergibt.

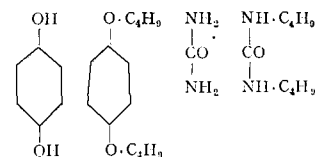
Wenn auch die praktische Verwendung dieser Verbindungen als Schutzmittel gegen Mottenfraß in den von uns geprüften Kombinationen wegen der überlegenen Wirksamkeit der Sulfonamide für uns kein Interesse hatte, gewannen einige Abkömmlinge der Arylalkylsulfone wegen ihrer typischen Wirkung gegen saugende Insekten, gegen Spinnen, Asseln, Ameisen und andere Haus- und Gartenschädlinge Bedeutung. So ist das Chlorphenyl-chlormethyl-sulfon, auch als CCS bezeichnet, gegen Kleiderläuse mehr als fünfmal so wirksam wie das in letzter Zeit vielfach



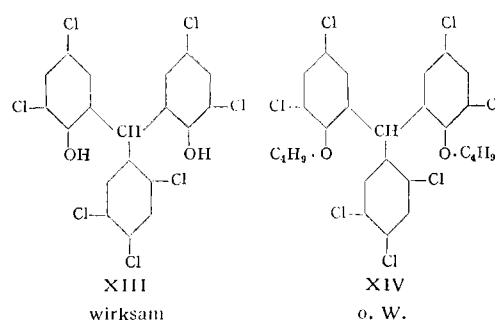
genannte DDT (Dichlor-diphenyl-trichloräthan), das Kondensationsprodukt aus Chloral und 2 Mol Chlorbenzol. Anwendungstechnisch bietet CCS infolge der größeren Beständigkeit gegen Einwirkung höherer Temperaturen den Vorzug, da Imprägnierungen mit CCS das Trocknen auf dem Zylinder gestatten und damit einen schnelleren Ausrüstungsprozeß ermöglichen. Da CCS auch pharmakologisch für den Warmblüter unbedenklich ist (5 %iger Holzmehlpuder in einen Mäusezwinger eingestreut, tötet die Versuchstiere nicht, während der Holzmehlpuder auf DDT-Basis in 48 Stunden zum Exitus führt), ist CCS für die Bekämpfung von Insekten auf Warmblütern besonders gut geeignet.

In dem Leverkusener Patent EP 316 900 vom 30. 7. 1929 sind unter anderem auch Kondensationsprodukte von Chloral mit Halogenphenolen als Mottenschutzmittel genannt. Mit diesen Verbindungen erhält man, in organischen Lösungsmitteln angewandt, einen auch unter Einfluß höherer Temperaturen beständigen Mottenschutz. Noch wirksamer als die Chloral-Halogenphenol-Kombination ist die von halogensubstituierten Benzaldehyden mit Halogenphenolen, die schon in geringen Mengen aus organischen Lösungsmitteln auf die tierische Faser gebracht einen ausgezeichneten Schutzeffekt verleihen. Wegen des Apprets, den dabei die so behandelte Ware erhält, sind diese Wirkstoffe aber so nicht verwertbar.

Bei diesen Untersuchungen wurde die Beobachtung gemacht, daß die Verätherung der freien Hydroxyl-Gruppen in solchen Dioxytriphenylmethanen die Wirksamkeit dieser Verbindungen praktisch aufhebt. Während das unwirksame Hydrochinon durch die Verätherung in den wirksamen Hydrochinondibutyläther (XI), der unwirksame Harnstoff durch Einführung zweier Butyl-Gruppen in den wirksamen Dibutylharnstoff (XII) übergeführt wird, geht das hochwirksame 3,3',5,5',2',4''-Heptachlor-2,2'-dioxytriphenylmethan (XIII) in den unwirksamen Dibutyläther (XIV) über, das entsprechende Pentachlordioxy-triphenylmethan in das unwirksame Pentachlor-dibutoxy-triphenylmethan.



O. W. wirksam o. W. wirksam
XI XII



Die Erklärung ist wohl darin zu suchen, daß die an sich unwirksamen OH- bzw. NH₂-Gruppen des Hydrochinons bzw. Harnstoffs durch die wirksamen Butyl-Reste aktiviert werden, während durch Verätherung des Hydroxyls in der an sich wirksamen Halogen-Hydroxyl-Gruppierung durch die Blockierung des Hydro-

xyls die unwirksame Halogen-Äther-Kombination gebildet wird, ähnlich wie durch die eingangs erwähnte Chromierung des o-Oxycarbonsäure-Restes die Wirksamkeit des Schutzstoffes aufgehoben wurde.

Dieses Ergebnis der Verätherung der Hydroxyl-Gruppe z. B. im Pentachlordioxy-triphenylmethan war aber besonders deshalb so überraschend, weil die entsprechende o-Sulfosäure, wie früher ausgeführt, eine ausgezeichnete Schutzwirkung besitzt, trotzdem bekanntlich der Eintritt der Sulfo-Gruppe ganz abgesehen von der molekularbedingten Abschwächung, die Wirksamkeit verringert. Es erhebt sich bei dieser Beobachtung die Frage, wie eigentlich diese Schutzstoffe auf den Schädling wirken.

Biologische Wirksamkeit

Für einen Dauerschutz kommen Kontaktwirkung, Giftwirkung und Blockierung durch fraßabschreckende Mittel in Betracht. Ob fraßabschreckende Wirkung mit Giftwirkung kombiniert sein muß, erscheint nicht unbedingt erforderlich. Es ist durchaus möglich und aus mancherlei Beobachtungen wahrscheinlich, daß es sich bei einigen Wirkstoffen mehr um eine Art Vergällungsprozeß handelt.

Feste Bindung eines Kontaktgiftes an die tierische Faser bei gleichzeitiger Erhaltung der Kontaktwirkung war bisher nicht zu erreichen. Fraßgiftwirkung setzt voraus, daß die Schädlinge fraßgifthaltiges Material – wenn auch nur in geringsten Mengen – aufnehmen; ein Vorgang, der am Eingehen der Versuchstiere erkennbar sein muß. Eine solche Beobachtung konnte aber bei Eulan-behandelter Wolle nicht gemacht werden. Sichtbare Fraßschäden treten nicht auf, und so fehlt für eine Fraßgiftwirkung, wenigstens bei Eulan-behandelter Faser jeder Anhaltspunkt. Es scheint sich hier vielmehr um eine rein fraßabschreckende Wirkung zu handeln, wobei bei den sauer ziehenden Eulanmarken vielleicht noch eine Blockierung des Keratins durch die Anlagerung des Schutzstoffes hinzukommt, eine Annahme, die durch folgende Beobachtungen gestützt wird:

Wie schon ausgeführt, hatte es sich gezeigt, daß das Pentachlordioxy-triphenylmethan hochwirksam, der entsprechende Dibutyläther aber unwirksam ist, daß dagegen die Monosulfosäuren beider Verbindungen gleich hohe Wirksamkeit besitzen. Da nach allen Erfahrungen der Eintritt der Sulfo-Gruppe Abschwächung bzw. Verlust, nicht aber Verstärkung einer etwaigen Schutzwirkung bewirkt, so ist für den beim Ausfärben der Pentachlor-dibutoxy-triphenylmethansulfosäure aus saurer Flotte festgestellten hohen Schutzeffekt die Annahme einer Fraßgift- oder einer ähnlichen Wirkung kaum diskutabel, denn eine solche müßte bei der nicht sulfurierten Grundsubstanz ganz besonders in Erscheinung treten.

Schon früher habe ich berichtet, daß beim Arbeiten auf laufendem Farbbad, wenn zunächst ohne „Eulan neu“ gefärbt wurde, auf Zusatz von „Eulan neu“ eine Abscheidung auftritt, während von Anfang an eulanhaltige Flotten klar bleiben²⁾. Offenbar wirkt der „Eulan neu“-Zusatz der Bildung von Abbauprodukten der Wolle entgegen. Da der Farbstoff das Auftreten dieser Wollspaltprodukte nicht verhindert, wohl aber „Eulan neu“, so kann die Anlagerung an die Wollmolekel bei Farbstoff und „Eulan neu“ chemisch nicht in ganz gleichem Sinn verlaufen, wenn auch die molekulare Struktur von „Eulan neu“ und seine färberischen Eigenschaften denen eines Farbstoffes sehr ähnlich sind. Man muß für „Eulan neu“ noch zusätzliche Bindungsmöglichkeiten zur tierischen Faser annehmen, vermutlich bedingt durch die Anhäufung negativer Gruppen. Dafür würde auch die Tatsache des gegenüber den Farbstoffen wesentlich schnelleren und erschöpfenden Ausziehens von „Eulan neu“ aus der Farbflotte sprechen.

Geiger³⁾ hat über chemisch veränderte Wolle durch Einfügen einer Alkyl-Gruppe in die Schwefel-Ketten der Keratinmolekel berichtet.



Solche Wolle soll durch Motten nicht zerstört werden.

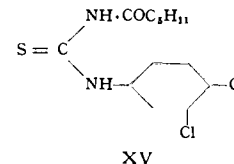
In einer italienischen Veröffentlichung⁴⁾ wird zur Keratinverdauung durch die Mottenlarve in ähnlicher Weise eine besondere

Fermentabsonderung, eine Proteinase, und ein merkaptan-ähnliches Reduktionsmittel angenommen. Erst nach der Reduktion durch die angenommene Thioalkohol-Verbindung kann die Verdauung durch die Proteinase erfolgen. Und daraus wird gefolgert: „Kann man die Fasern mit einem Reagens behandeln, welches die Thio-Alkohol-Verbindung sofort nach ihrer Absonderung durch die Larve zersetzt, so wird die Spaltung – S – S – verhindert, die tierische Faser ist vor Mottenfraß geschützt“.

Vielleicht kann man die Wirkung der Eulanmarken vom Typ eines Triphenylmethan-Farbstoffes in dieser Richtung deuten. Die Schutzwirkung der „Eulan neu“-Gruppe wäre also gleichbedeutend mit einer Blockierung des Keratins. Hierfür spricht auch die Beobachtung, nach der eine mit so geringen Mengen „Eulan neu“ behandelte Wolle, daß sie von den Larven noch gefressen wurde, unverdaut wieder ausgeschieden wird. Die Reduktion der – S – S – Gruppe war also nicht möglich.

Die Schutzwirkung der Marken EulanNK und EulanBL dürfte dagegen am besten im Sinne einer Vergällung der tierischen Faser erklärt werden.

Die bei Sulfonamiden und Sulfonen beobachtete gute Wirksamkeit gegen Wollschädlinge konnte auch bei Arylsulfosäureestern festgestellt werden. Besonders an solchen von Chlorphenolsulfosäuren und weiter bei monoarylierten Thioharnstoffen, die außer dem Aryl-Rest einen Säurerest enthielten. Sowohl in den Sulfosäureestern wie in den Thioharnstoffen ist die Substitution durch Halogen und dessen Stellung im Aryl-Rest für die Wirksamkeit von Bedeutung. Ein sehr wirksamer Vertreter dieser Reihe ist der 3,4-Dichlorphenyl-capronylthioharnstoff (XV).



Wenn auch der Schutzeffekt der Sulfonamide auf Basis dieser Thioharnstoffe und Sulfosäureester nicht erreicht wird, so ist doch ihre Wirksamkeit beachtlich. Bedenkt man, daß die Schwefelsäure an sich keine irgendwie festzustellende Schutzwirkung besitzt, Selensäure, wie eingangs angeführt, schon in geringsten Mengen hochwirksam ist, so wäre es reizvoll, Verbindungen zu prüfen, in denen das S der Sulfone, Sulfonamide, Sulfonium-Verbindungen usw. durch Se ersetzt wäre. Solche Verbindungen ließen mancherlei Wirkung erwarten.

Zusammenfassung und Ausblick

Faßt man die Erfahrungen und Ergebnisse aus den hier kurz umrissenen Arbeiten zusammen, so sind sie der Beweis, daß mit den DRP 530219 vom 25. 3. 1927, DRP 506987 vom 21. 5. 1928 und DRP 506988 vom 22. 6. 1928, die für die großtechnische Anwendung benötigten drei Typen von Mottenmitteln, für den Färbeprozess, für die Nachbehandlung in neutralem Bad bei gewöhnlicher Temperatur, und für die Chemisch-Wäsche geschaffen wurden. Daß dieses Problem der mottenechten Wolle nur in einem chemischen Großbetrieb gelöst werden konnte, ist angesichts der hierfür unerläßlichen engsten Zusammenarbeit des Biologen, Chemikers und Technikers, wie sie nur der Großbetrieb ermöglicht, selbstverständlich. Ohne die genaue Kenntnis der bis dahin nur mangelhaft bestimmten Biologie der Kleidermotte und der Bedingungen ihrer Aufzucht wäre die chemisch-technische Bearbeitung unmöglich gewesen⁵⁾. Die chemische Bearbeitung dieses neuen komplizierten Problems war natürlich nicht Arbeit eines Einzelnen, sondern beschäftigte eine größere Zahl von Fachkollegen um die Erfordernis „höchster Wirksamkeit und bester anwendungstechnischer Eigenschaften“ auf einen Nenner zu bringen. Wenn in diesem Aufsatz die Wege kurz skizziert wurden, die zu einem praktischen Ergebnis führten, so ist dieser Ausschnitt nur

²⁾ E. Titschack, „Beiträge zu einer Monographie der Kleidermotte, *Tineola biselliella* Hum.“ Z. f. techn. Biologie, 10 Heft 1/2 [1922].

A. Herfs, Zoologica, Heft 90, „Ökologisch-biologische-physiologische Studien an *Anthrenus fasciatus* Herbst“.

³⁾ Rath u. Künstler, „Über die Beeinflussung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Wolle durch saure Flotten bei Gegenwart von Eulan neu.“ Klepzig's Text.-Z. Heft 19, 403 [1940].

⁴⁾ Burgess, J. Textile Inst., Spt. 1934.

⁵⁾ H. Stötter, Chemiker-Ztg. 59, 473 [1935].

⁶⁾ Geiger, Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 89, Heft 9/10 [1943].

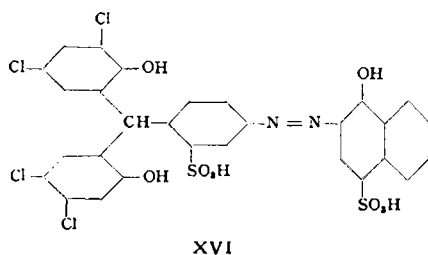
⁷⁾ Atti Ufficiali dell'Associazione Italiana di Chimica e Tecnica Conciaria Dec. 1941 „La protezione contro le terme.“

klein im Vergleich zu dem Aufwand an Arbeit, der, ohne direkt sichtbaren Fortschritt doch in seiner Auswirkung zum Erfolg beitrug.

Aufgabe der weiteren Bearbeitung wird sein, Wirksamkeit und Eigenschaften der Schutzstoffe noch zu verbessern. Man wird dabei versuchen müssen, diesen Mottenmitteln der Zukunft noch in verstärktem Maße die gleichzeitig konservierenden Eigenschaften zu verleihen, die wir bereits in den Eulanen feststellen konnten. Sowirkt der Zusatz von „Eulan neu“ (Eulan CN) zum Farb-Bad nach Rath⁶⁾ im Sinne einer allgemeinen Verbesserung der Gebrauchstüchtigkeit der Wollfaser, nach Burgess⁷⁾ hemmend auf die Bildung von Fäulniskeimen. In noch erhöhtem Maße kommt diese hemmende Wirkung auf die Bildung von Stockflecken, Schimmelbildung und Fäulniskeimen den Marken der Eulan NK-Reihe und Eulan BL zu und leistete bei der Aufbewahrung der Bekleidung in feuchten Kellern während des Krieges vorzügliche Dienste.

Und nun noch ein kurzer Ausblick aus dem Bereich des heute Möglichen zu den oft geäußerten Wünschen nach mottenechten Farbstoffen. Man kann solche Farbstoffe sowohl mit Hilfe der als wirksam beschriebenen Gruppen wie auch durch neue Kombinationen herstellen.

Ausgehend von der wirksamen Triphenylmethan-Gruppierung können aus der 3,3', 5,5' Tetrachlor-2,2' dioxy-4'' amidotriphenylmethan-2'' sulfosäure durch Diazotieren und Kuppeln mit entsprechenden Kupplungskomponenten Azofarbstoffe (XVI) der verschiedensten Nuancen erhalten werden, die, im genügenden Prozentsatz angewandt, einen waschbeständigen Mottenschutz geben. Die Schutzwirkung derartiger Farbstoffe beruht auf dem Einbau des wirksamen Triphenylmethan-Komplexes und kann durch Auswahl geeigneter Kupplungskomponenten noch verstärkt werden.



Dagegen ist bei mottenechten Disazofarbstoffen der Formel $R - X - R'$ in der X - Naphtylamin, Kresidin, Xylidin, Amidohydrochinondimethyläther und R bzw. R' geeignete Diazo- und Kupplungskomponenten sind, zweifellos die Mittelgruppe X für den Charakter als Mottenmittel ausschlaggebend, dessen Wirksamkeit aber weitgehend von der Wahl geeigneter Gruppen für R und R' beeinflusst wird.

So entstehen ein mottenechtes Gelborange aus:

m-Sulfanilsäure-Kresidin-Pyrazolon der Anilin-m-sulfosäure, mottenechte rote und schwarze Farbstoffe aus:

m-Sulfanilsäure-Amidohydrochinondimethyläther-Pyrazolon der Anilin-3-sulfosäure,
4-Chloranilin-2-sulfosäure-p-Xylidin-1-Naphtol-4-sulfosäure,
4-Sulfo-2-amidodiphenyläther-Naphtylamin-1-Naphtol-4-sulfosäure.

Da Farbstoffe immer entsprechend der gewünschten Farbtiefe angewandt werden, mengenmäßig also von Fall zu Fall in weitestem Ausmaß variieren, die Mottenschutzwirkung andererseits von einer festliegenden Mindestmenge des Schutzstoffes abhängt, haben mottenechte Farbstoffe wohl nur in der Schwarzreihe praktisch einige Aussicht. Die für die Wirksamkeit des Mottenschutzes und seine Tragechtheit maßgeblichen Gruppen sind aber nicht die gleichen, welche die Güte des Farbstoffes bedingen, divergieren im Gegenteil zumeist sehr. Es dürfte daher ziemlich schwierig sein, beste coloristische und insektizide Eigenschaften in einer Molekel zu vereinigen, falls nicht auch auf dem Gebiet der Textilschädlinge Wirksamkeitsgrade erreicht werden, wie sie im DDT für Fliegen vorliegen. Diese Wirksamkeit müßte aber zusätzlich die Echtheitseigenschaften besitzen, wie sie der Begriff „tragechter Mottenschutz“ voraussetzt, ein Erfordernis, das kaum erreichbar scheint.

So dürfte der in den Eulanen beschrittene Weg, die Schaffung farbloser Schutzstoffe mit den färbereitechnischen Eigenschaften guter Wollfarbstoffe, die beste Lösung der gestellten Aufgabe darstellen. Von den wichtigsten Patenten, die diese Schutzstoffe und Verfahren betreffen, seien genannt:

D.R.P.	524590 Hentrich, Hardtmann, Backes, Stötter
347722 Meckbach, Hartmann	595106 Hermann, Seidel, Retter
468914 Stötter	705433 Schüssler
469094 Lommel, Münzel, Stötter, Wenk	706680 Krzikalla, Ferrares
530219 Weiler, Stötter, Wenk	722481 Lommel, Münzel
506987 Lommel, Münzel	745414 Müller, Retter
506988 Schweitzer, Huismann	503256 Weiler, Stötter, Wenk.
534676 Schepss, Hardtmann	

Eingeg. 10. April 1947.

[A 42]

Gewinnung von Furfurol und pentosan-armen Zellstoffen aus Rotbuchenholz.

Von Prof. Dr.-Ing. G. JAYME, Darmstadt, Institut für Cellulosechemie der T.H.

Vorbemerkung
Einleitung
Vorhydrolyse
Aufschlußversuche

Bleiche der Zellstoffe
Furfurol-Darstellung aus den
Hydrolysaten
Zusammenfassung

Vorbemerkung

Die nachstehend beschriebenen experimentellen Ergebnisse stammen aus den Jahren 1938 bis 1940 und sind schon teilweise an anderer Stelle veröffentlicht worden^{1,2)}. Wenn sie nun einem größeren Leserkreis zugänglich gemacht werden sollen, so hat dies insofern eine Berechtigung, als das darin angegebene Verfahrensprinzip ein Interesse fand, das über das des Sondergebietes der Zellstoffherstellung hinausgeht. Die hier angewandte Kombination von partieller Hydrolyse des Holzes (Vorhydrolyse) mit nachfolgendem alkalischen Aufschluß war zwar damals schon für verschiedene Zwecke vorgeschlagen worden, jedoch konnte in dieser Arbeit zuerst der Beweis geführt werden, daß es bei richtiger Anpassung der beiden Verfahrens-Stufen aneinander möglich ist, aus pentosanreichen Pflanzenstoffen, wie Buchenholz, Zellstoffe zu gewinnen, die nicht nur ohne weitere Nachbehandlung zur Umwandlung in Kunstfasern nach dem Viskose-Verfahren geeignet, sondern darüber hinausgehend noch in die Klasse der Edzellstoffe einzureihen sind, denen auch das Feld der Cellulosederivate offen steht. Daneben sind die durch die Vorhydrolyse gewonnenen, im Falle des Buchenholzes vorwiegend aus Pentosen bestehenden Zucker vielseitig verwendbar, z. B. zur Gewinnung von Furfurol. Nach der Veröffentlichung dieser Arbeit erschien in rascher Folge eine große Zahl weiterer, die das nämliche Prinzip anwandten und dasselbe Ziel z. T. mit anderen

oder einfacheren Mitteln zu erreichen suchten oder sich mit den theoretischen Grundlagen beschäftigten, z. B. die des Zellwolle- und Kunstseide-Rings, der Phriz-Werke, der Zellstofffabrik Waldhof, von Runkel, Freudenberg u. Ploetz, Jayme u. Sarten, Kylander, Sirakoff, Schütz u. Sarten u. a.³⁾. Auch großtechnisch sind derartige kombinierte Verfahren schon angewandt worden (Zellstofffabrik Waldhof) oder waren in Vorbereitung (Phriz-Werke). Wo die Weiterentwicklung der Technik manche Angaben jetzt als überholt erscheinen läßt, ist dies in Fußnoten besonders bemerkt worden.

Einleitung

Den unten besprochenen Versuchen seien einige Bemerkungen über die beiden wichtigsten Aufschlußverfahren von Hölzern, das Sulfite- und das Sulfat-Verfahren, vorausgeschickt, aus denen die Vorteile des im folgenden vorgeschlagenen kombinierten Verfahrens zur Gewinnung von Furfurol einerseits und pentosan-armen Zellstoffen andererseits aus pentosanreichen Pflanzenstoffen ersichtlich werden.

Der Sulfitaufschluß liefert aus Holz auf Wunsch leicht bleichfähige Zellstoffe von heller Farbe und hoher chemischer Reinheit

¹⁾ Vgl. die Zusammenstellung des Schrifttums in R. Runkel, Papierfabrikant 40, 49 [1942] u. G. Jayme, Cellulosechemie 21, 19 [1943]; G. Jayme, Papierfabrikant 42, 295 [1944].

²⁾ G. Jayme u. P. Schorning, Holz als Roh- und Werkstoff 3, 273 [1940].
³⁾ G. Jayme, Papierfabrikant 38, 277 [1940].