

namens 'Gābir weiterbauten, ist wohl möglich; aber durchaus unbewiesen.

So hat *Ruska* nicht nur wichtige Fragen beantwortet, er hat auch für die jüngeren Kräfte neue Fragen aufgerollt.

Vorträge und Aufsätze aus der Feder *Ruskas* in dieser Zeitschrift:

- 47, 418 [1934], Alchemie im Zeitalter Dantes.
 46, 337 [1933], „Alchemie in Spanien.“
 44, 472 [1931], Methoden u. Ergebnisse d. chemiegeschichtl. Forschung seit 10 Jahren.
 43, 567 [1930], Über Gifte u. Giftwirkungen b. Dschabir ibn Hajjan.
 42, 30 [1929], Aufgaben d. Chemiegeschichte.

- 42, 607 [1929], *Turba Philosophorum*.
 41, 162 [1928], Griechisch-arabische Medizin zu Beginn d. Abbasidenzeit.
 41, 1321 [1928], Der Salmiak in d. Geschichte d. Alchemie.
 40, 696 [1927], D. Smaragdne Tafel des Hermes.
 39, 681 [1926], Chem. Technik im babylon.-assyr. Kulturreise.
 39, 681, 1217 [1926], Neuentdeckte Schriften des Gabir ibn Hajjan.
 39, 790 [1926], „Quecksilbervergiftungen b. arab. Alchemisten u. Ärzten.“
 39, 1217. [1926], Babylon. Chemie.
 38, 822 [1925], Neue Aufgaben d. Chemiegeschichte.
 35, 719 [1922], „al-Razi als Chemiker.“

R. Winderlich. [A. 2.]

Über neue Methoden zur Herstellung und Verarbeitung von Triacetylcellulose

Von Dr. K. WERNER

Aus dem wissenschaftlichen
Laboratorium der H.I.A.G.-Verein
Holzverkohlungsindustrie G.m.b.H.
Werk Mainz-Mombach

Inhalt: Triacetylcellulose. — Acetonlösliche Acetylcellulose. — Fasertriacetylcellulose.
Neue Methode zur Herstellung von Folien und Filmen aus Triacetylcellulose.

Eingeg. 23. November 1936

Die dreifach mit Essigsäure veresterte Cellulose, d. h. also die Triacetylcellulose, ist schon seit den ersten technischen Versuchen von *Cross-Bevan* im Jahre 1894 näher bekannt¹⁾, als man sie irrtümlicherweise noch für eine Tetraacetylcellulose hielt. Man hatte auch sehr bald ihre Löslichkeitseigenschaften erkannt und trotz vieler Enttäuschungen in diesem Produkt immer einen schwer brennbaren Ersatz für die explosive Nitrocellulose gesehen. Sowohl in der Lackindustrie als in der Elektroindustrie versuchte man sie anzuwenden, erlebte dabei aber immer wenig Freude. Diese Körper hatten damals um die Wende des Jahrhunderts zwei Mängel, die seinerzeit unüberwindbar erschienen sein müssen, nämlich die sehr geringe Hitze- und Lagerbeständigkeit und die schlechte Löslichkeit in technisch leicht zugänglichen, billigen Lösungsmitteln, wie man sie von der Kollodiumwolle gewöhnt war. Das damalige Triacetat war nur in Tetrachloräthan oder in Chloroform unter Zusatz von Äthylalkohol löslich. Es war außerdem sehr uneinheitlich und enthielt je nach der Herstellungsmethode 1—3% Schwefelsäure. Deshalb nannte man diese Stoffe auch Cellulose-Sulfoacetate. Da das Triacetat überdies so teuer war, daß man nicht ernsthaft daran denken konnte, es zur Weiterverarbeitung auf beliebige Fertigfabrikate zu benutzen, geriet es immer mehr in Vergessenheit.

Von einer Industrie der Acetylcellulose konnte man, so befremdend dies auf den ersten Blick erscheint, erst etwa vom Jahre 1904 ab sprechen, wo es etwa gleichzeitig in Deutschland und Amerika gelang, diese Triacetylcellulose durch eine partielle Rückverseifung in ein acetonlösliches Produkt zu verwandeln, wobei der weitere Vorteil erreicht wurde, daß diese **acetonlösliche Acetylcellulose** wesentlich lager- und hitzebeständiger war als die Triacetylcellulose.

Diese an sich geringfügig erscheinende Abspaltung einiger Prozente chemisch gebundener Essigsäure erscheint deswegen befremdend, weil man damit gerade die wertvollen Grundeigenschaften der Triacetylcellulose verloren gab, um Mängel, die in der Herstellung begründet lagen, nachträglich auszugleichen, anstatt daß man gerade diese Mängel zu beseitigen versucht hätte und somit die Triacetylcellulose als solche verbessert hätte.

¹⁾ D. R. P. 85329 [1894].

Indem man nämlich zur Erzielung besserer Löslichkeitseigenschaften und höherer Beständigkeit der Acetylcellulose die partielle Rückverseifung durchführte, verließ man den Triester-Charakter, für den klare, eindeutige, nahezu stöchiometrische Verhältnisse bestanden, was bei der damaligen noch geringen Kenntnis von den hochmolekularen Naturstoffen sehr wichtig war. Man verminderte mit dem Essigsäuregehalt die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser in einem solchen Umfange, daß damit nahezu der ganze Erfolg der Acetylierungsreaktion überhaupt in Frage gestellt wurde. Allerdings wußte man damals noch nicht, daß die Wasseraufnahme eines Filmes, die bei Verwendung von Triacetylcellulose etwa 2—3% beträgt, auf 20—24% in die Höhe steigt bei der Wässerung von Filmen aus acetonlöslicher Acetylcellulose, während ein Hydratcellulosefilm nach völliger Verseifung der Essigsäuregruppen etwa 55—60% Wasser aufnehmen kann.

Da überdies auch die neue Form der acetonlöslichen Acetylcellulose noch immer wesentlich teurer war als die Nitrocellulose, und diese Acetylcellulose auch noch nicht die umfassenden Löslichkeitseigenschaften und die breite Verträglichkeit der Nitrocellulose mit Weichmachungsmitteln, Harzen und Pigmenten besaß und sie außerdem ihre hohe Wasserbeständigkeit zu einem guten Teil eingebüßt hatte, hat sie sich nur sehr langsam ein Absatzgebiet schaffen können, das Anreiz zu einer Fabrikation in großem Stile geboten hätte. Eine große Produktion war aber andererseits die notwendige Voraussetzung für die so dringend geforderte Erniedrigung der Herstellungskosten

Es ist erstaunlich, mit welcher Ausdauer in den Jahren zwischen 1905 und 1925 an der Verbesserung der acetonlöslichen Acetylcellulose, sowie an ihrer Verbilligung gearbeitet wurde. Viele z. T. neuartige Verbindungen wurden hergestellt, die als Hilfsstoffe im Sinne von Weichmachungsmitteln die Verwendungsmöglichkeiten der Acetylcellulose verbessern und die notwendige Absatzverbreiterung dadurch verwirklichen sollten.

Wieviel einfacher war dies alles bei der als Vorbild dienenden Kollodiumwolle, die mit Campher die hervorragenden plastischen Massen und das Nitrocelluloid, mit Ricinusöl und Trikresylphosphat die guten und preiswerten Lacke und Kunstlederprodukte ergab. Viele Dutzende solcher Campherersatzstoffe hat man hergestellt

und doch nur bis zu einem gewissen Grade brauchbare Produkte aus Acetylcellulose erhalten.

Zur Vervollständigung dieses kurzen Überblickes über einen langen und schwierigen Entwicklungsabschnitt der Acetylcellulose sei noch erwähnt, daß erst die große Fabrikation von Flugzeugen während des Krieges eine nennenswerte Acetylcelluloseproduktion nach sich zog, im wesentlichen zur Herstellung von Flugzeug-Spannlacken. Im Jahre 1919 jedoch, als dieser Bedarf plötzlich fast ganz wegfiel, schien wieder der ganze Absatz verloren. Erst die glücklicherweise wachsende Nachfrage nach Kunstseide und bes. nach einer solchen, die der Naturseide möglichst ähnlich sein sollte, schuf einen neuen, langsam aber stetig wachsenden Bedarf an Acetylcellulose. Als dann die gleichzeitig in der Qualität verbesserte und infolge der zunehmenden Massenfabrikation im Preise erheblich verbilligte Acetylcellulose sich Eingang zu verschaffen wußte in das Gebiet der plastischen und insbes. Spritzgußmassen, konnten sich die guten Eigenschaften dieses Produktes bewähren. Auf dem Gebiete der Sicherheitsglas-Fabrikation, wo die Acetylcellulose infolge ihrer besseren Lichtbeständigkeit gute Aufnahme fand, kann man sogar von einer Verdrängung der Nitrocellulose sprechen. Aller Voraussicht nach ist der Absatz an der bisher allein handelsüblichen acetonlöslichen Acetylcellulose besonders in der Richtung eines Wollersatzes weiter im Wachsen.

So zeigt sich, daß diese neue Acetylcellulose sich auf ganz anderen Gebieten entwickelt hat — die überdies erst langsam und aus ganz anderen Zusammenhängen heraus entstanden sind — als man ursprünglich erhoffte. Sie hat bisher noch nicht in nennenswertem Umfange die Nitrocellulose aus dem Film-Gebiete verdrängen können, obwohl gerade hier aus vielen Gründen eine Änderung dringend geboten erscheint. Vielleicht kommen die neuesten Bestrebungen von Staat und Behörden dieser Entwicklung zu Hilfe, die zum Ziel haben, die Nitrocellulose als Film im Interesse der Verminderung der Brandgefahr immer mehr durch die schwer brennbare Acetylcellulose zu ersetzen.

Neben den umfangreichen Arbeiten, die auf dem Gebiete der acetonlöslichen Acetylcellulose allmählich zu erfreulichen Fortschritten führten, wurden aber gerade in den letzten Jahren auch auf dem Gebiete der so lange stiefmütterlich behandelten **Triacetylcellulose** neue, z. T. überraschend günstige Ergebnisse erzielt. Man hatte sich diesem Gebiet wieder zugewendet, wohl in der richtigen Erkenntnis der großen technischen Bedeutung dieses reinen Triesters der Cellulose und konzentrierte alle Bemühungen zunächst auf dessen Reindarstellung.

Die hierbei erzielten Fortschritte erstrecken sich jedoch keineswegs nur auf die Herstellung einer hochbeständigen Triacetylcellulose, sondern auch auf einen neuartigen Weg ihrer Überführung in Formen, in denen sie in den verschiedensten Zweigen der Industrie und Wirtschaft Anwendung finden kann. War es doch klar, daß die Triacetylcellulose als solche nur ein Zwischenprodukt darstellt, ebenso wie die acetonlösliche Acetylcellulose, und daß sie erst als Folie oder Kunstseide, als Lack oder plastische Masse praktische Bedeutung gewinnt.

Vor einiger Zeit hat *V. E. Yarsley*²⁾ ausführlich über eine Methode zur Herstellung einer hochbeständigen Triacetylcellulose berichtet. Dabei wurden auch die 4 Stufen des neuen Arbeitsganges erwähnt, die aus 1. der Vorbehandlung der Baumwoll-Linters, 2. der Acetylierung in Gegenwart eines Nichtlösungsmittels, 3. der Entfernung des Reaktionsgemisches sowie der Stabilisierung des Triesters und 4. der Waschung und Trocknung bestehen. Die Ver-

esterung wird durch den Zusatz des als eine erhebliche Verdünnung für die aktive Konzentration an Essigsäure-anhydrid wirkenden Nichtlösungsmittels, das die Auflösung der Triacetylcellulose im Reaktionsgemisch verhindern soll, nicht unbeträchtlich erschwert. Es bedarf hierzu einer Vorbehandlung der Cellulose und überdies der Anwendung starker Katalysatoren, wie Schwefelsäure oder Perchlorsäure. Die Faserstruktur der angewandten Cellulose, einerlei ob als Linters oder als Holzzellstoff, bleibt erhalten, weshalb das Produkt auch als Fasertriacetylcellulose bezeichnet wird.

Zur Weiterverarbeitung auf irgendein Fertigfabrikat, sei es Kunstseide oder Film, bedarf es alsdann der Anwendung eines Lösungsmittels, das zweckmäßig aus einer Mischung von 90 Vol.-% Methylenchlorid und 10 Vol.-% Methanol oder Äthanol besteht. Die Herstellung der Seide oder der Filme kann dann ähnlich wie jene der entsprechenden Produkte aus den Acetonlösungen der handelsüblichen Acetylcellulose, also auf dem Trockenspinn- oder Trockengießwege, erfolgen. Jedoch muß man der beschriebenen Lösung der Triacetylcellulose wenigstens für den Filmgießprozeß noch kleine Mengen höher siedender Stoffe, z. B. Butanol, zusetzen, um ein Weißanlaufen der Filme zu verhüten, was übrigens auch von dem bisherigen Filmgießprozeß für Acetylcellulose und Nitrocellulose lange bekannt ist. Andererseits hat man Verfahren gefunden, nach denen derartige Triacetylcellulolösungen in Fällbäder versponnen werden, die auf den niedrigen Temperaturen zwischen —10 und —40° gehalten werden, wobei sehr schöne, feste und elastische Kunstseidefäden erhalten werden. Es ist jedoch klar, daß das Arbeiten mit so niedrig siedenden und dazu narkotischen Stoffen wie Methylenchlorid bzw. die Einhaltung so niedriger Fällbadtemperaturen gewisse Schwierigkeiten bietet.

Die Verwendung von Weichmachungsmitteln, wie Tributylphosphat, Glyakol, Palatinol 0 u. dgl., die sich z. B. in Mengen bis zu 100% und mehr dem Triester zumischen lassen, ohne bei normaler Temperatur aus dem fertigen Film in unangenehmer Weise ausgeschieden zu werden, ermöglicht es, Filme mit jedem beliebigen Geschmeidigkeitsgrad herzustellen. Solche Veränderungen der Filzn Zusammensetzung sind natürlich immer mit einem Verlust an Zerreißfestigkeit verbunden.

Filmgießmaschinen und Wiedergewinnungsanlagen für das Lösungsmittel unterscheiden sich dabei praktisch nicht von jenen, die schon bisher für Celluloseacetat bekannt sind. Mit solchen Einrichtungen können sehr klare, strukturfreie Filme erhalten werden, die bei einer Filmdicke von 0,04 mm 9—11 kg Festigkeit/mm² und 10—15% Dehnung besitzen. Es ist natürlich bei entsprechenden Vorsichtsmaßregeln auch möglich, dickere Filme von 0,1—0,2 mm und darüber herzustellen, die sicher in Wettbewerb mit den Nitrocellulosefilmen im Kinobetrieb treten können. Dabei haben diese Filme den großen Vorzug, daß sie bei der gleichen geringen Wasserquellung und Längung wie die Filme aus Nitrocellulose und bei mindestens gleichwertigen mechanischen Eigenschaften nur schwer brennbar sind, sich also keineswegs selbst entzünden können, wie dies bei der Nitrocellulose der Fall ist.

Die Hitze- und Lagerbeständigkeit der Cellulose-triester mit Essigsäure ist besonders nach vorhergegangener Stabilisierung auch für die meisten Zwecke ausreichend. Eine Selbstzersetzung wie bei den Produkten aus Triacetylcellulose aus den Jahren bis 1904 ist bestimmt nicht zu befürchten. Man ist also wohl berechtigt, hier von einem wirklichen Ersatz der Nitrocellulose zu sprechen, besonders wenn man an die Verwendung als Film oder Kunstseide denkt. Eine beträchtliche Überlegenheit über Nitrocellulose gewinnt die Triacetylcellulose noch durch ihre guten isolieren-

²⁾ Brit. Plast. and Moulded Products Trader. Dez. 1935, S. 306 ff., Jan. 1936, März 1936.

den Eigenschaften, die es ermöglichen, sie als Isolationsmaterial überall da anzuwenden, wo Temperaturen über 50–60° nicht wahrscheinlich sind.

Bei diesen Bedingungen sind die dielektrischen Verluste der Filme aus dieser Fasertriacetylcellulose hinreichend klein. Sie liegen in dem Temperaturbereich von 20–80° zwischen 0,8 und 1,2%. Bei Temperaturen über 80° scheint einstweilen dieses Material noch nicht genügend widerstandsfähig, es bedarf hierzu der etwas höheren Stabilität jener Celluloseetriester, wie sie nach dem weiter unten erwähnten Triacetatverfahren hergestellt werden können. Im übrigen ist die Durchschlagsfestigkeit von Filmen aus Fasertriacetat recht gut; sie kann bis 130 kV/mm Schichtdicke betragen.

Rückschauend sei noch bemerkt, daß dieser Weg zur Herstellung von Fasertriacetylcellulose an sich keineswegs neu ist, d. h. etwa erst in den letzten Jahren gefunden worden wäre. Außer in den Patentschriften von *Lederer, Mork, Little und Walker* aus der Zeit zwischen 1905 und 1910 sind die Grundzüge dieses Verfahrens sehr deutlich in dem deutschen Patent Nr. 184201 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik vom 2. Oktober 1904 beschrieben worden.

Neu ist nur, daß man gelernt hat, durch eine entsprechende Vorbehandlung die Faser so viel aufnahmefähiger für das Essigsäureanhydrid zu machen, daß man jetzt mit weniger Katalysator auskommt und auf diese Weise stabilere Produkte erhält als früher. Als Vorbehandlungsflüssigkeit hat sich einerseits Wasser oder eine 80- bis 90%ige Essigsäure bewährt, besonders dann, wenn man das Wasser nicht wieder ganz entfernt, sondern die Cellulose nur bis zu einem Wassergehalt von etwa 12–18% abtrocknen läßt. Schließlich hatte man auch aus dem Stabilisierungsvorgang, der sich für die acetonlösliche Acetylcellulose als sehr nützlich erwies, eine Reihe Erfahrungen gewonnen, die man für die Stabilisierung der Fasertriacetylcellulose mit Vorteil anwenden konnte.

Die so erhaltenen Produkte zeigen selbst bei längerer Erhitzung auf 240–250° noch keine sichtbare Verkohlung. Sie färben sich höchstens bräunlich, ohne aber dabei zu schmelzen. Der Essigsäuregehalt schwankt nur geringfügig zwischen 61 und 62%, liegt also nahe bei dem theoretischen Wert von 62,5%. Die Viscosität kann höhere Werte erreichen, z. B. 800–1200 s und mehr gegen 400–600 s bei der acetonlöslichen Acetylcellulose, alles vergleichsweise in 2%iger Lösung in etwa 98%iger Ameisensäure in einem *Ostwald-Viscosimeter* mit enger Capillare gemessen.

Zur Herstellung des Fasertriacetates benötigt man eine Apparatur, die sehr verschieden ist von jener zur Durchführung des fast allgemein üblichen Acetylierungsverfahrens in Lösung unter Verwendung von Knetapparaten, z. B. nach Werner & Pfleiderer. An Stelle der hier notwendigen starken Kühlung wird bei der Acetylierung in Gegenwart von Nichtlösungsmittern sogar meist Wärme von außen zugeführt und die erforderliche Durchmischung durch das Rotieren des Reaktionsapparates bewirkt.

Das neue Verfahren dürfte, verglichen mit dem älteren Lösungsverfahren, Vorteile bieten, weil es erstens gestattet, eine hochbeständige Triacetylcellulose zu erhalten, und weil es zweitens billiger ist. Die geringeren Arbeitskosten ergeben sich zum größeren Teil aber daraus, daß aus der gleichen Menge Cellulose eine um 10 bis 12% größere Ausbeute an Triacetylcellulose gegenüber der acetonlöslichen Form gewonnen wird. Außerdem braucht dabei der Überschuß an Essigsäureanhydrid und der bei der Veresterung gebildete Eisessig nicht wie bei dem Lösungsverfahren durch Austräufeln mit Wasser zu sehr entwertet zu werden.

Andererseits bedeutet die Notwendigkeit der Verwendung anderer Apparate zur Acetylierung und Aufarbeitung des Reaktionsproduktes unter Rückgewinnung des Nichtlösungsmitteis sowie der fraktionierten Destillation

der großen Mengen eines Gemisches aus Essigsäureanhydrid, Eisessig und z. B. Benzol auch wieder eine erhebliche Erschwerung. Schließlich muß ja auch das eben erwähnte Gemisch, das nach dem Abzentrifugieren der Hauptmenge noch in beträchtlichem Umfange auf der faserigen Triacetylcellulose zurückbleibt, entweder mit viel Benzol in einer geschlossenen Apparatur oder mit viel Wasser ausgewaschen werden, so daß ein gewisser Teil der Essigsäurewerte doch in sehr verdünntem Zustand anfällt.

Eine gewisse Verteuerung gegenüber dem Lösungsverfahren der Acetylierung wird bei dem neuen Verfahren verursacht dadurch, daß erheblich größere Mengen Essigsäureanhydrid zur Anwendung kommen müssen, da sonst die Reaktion in Anwesenheit der großen Mengen des Nichtlösungsmitteis zu langsam verläuft. Auch die Anwesenheit gewisser Mengen Wasser, von der Vorbehandlung der Cellulose herrührend, bedeutet einen größeren Verbrauch an Essigsäureanhydrid und dessen Umwandlung in Eisessig. So wird man erst später, wenn wirklich genaue Betriebsunterlagen aus einer größeren Anlage zur Erzeugung von Fasertriacetylcellulose vorliegen, entscheiden können, ob dieses Verfahren wirklich soviel billiger ist als das Acetylierungsverfahren in Lösung, wie vielfach angenommen zu werden scheint.

Es gibt aber noch einen zweiten Weg zur Herstellung einer hochstabilen und sehr gleichmäßigen Triacetylcellulose und von verschiedenartigen Gebrauchsgegenständen daraus, über den nachfolgend noch berichtet werden soll. — In einer kürzlich erschienenen Arbeit schrieb *D. Krüger*³⁾ über Transparentfolien:

„Im Sinne der Herstellung möglichst wasserbeständiger Filme wäre es daher erwünscht, Celluloseacetate mit möglichst hohem Essigsäuregehalt, am besten das Triacetat selbst, zu verwenden. Tatsächlich ist man seit den Anfängen der technischen Herstellung und Verwendung von Celluloseacetat bestrebt gewesen, das bei der Acetylierung primär erhaltenen hochacetylierte Acetat („Primäracetat“) direkt auf Filme zu verarbeiten, und zwar durch Vergießen des Acetylierungsgemisches selbst nach dem nassen Verfahren. Diese Bestrebungen scheiterten aber bisher teils an der ungenügenden Stabilität der mit Schwefelsäure als Katalysator hergestellten Primärate, teils an den nicht ganz befriedigenden mechanischen Eigenschaften der nach dem nassen Verfahren gewonnenen Filme aus hochacetylierter Cellulose.“

Hier wird also deutlich eine Aufgabe umrissen, die in unserem Laboratorium schon vor mehreren Jahren in Angriff genommen und auch praktisch gelöst worden ist.

Es waren hierzu drei getrennte Fragengebiete zu klären:

1. Es galt ein Acetylierungsverfahren zu finden, nach dem eine Triacetylcellulose erhalten wird, die ohne teilweise Rückverseifung und ohne Stabilisierung schon eine ausreichende Gleichmäßigkeit und Beständigkeit gegen Hitze und lange Lagerung besitzt, zugleich aber auch jede praktisch erforderliche Viscosität aufweisen sollte. Diese Aufgabe ist mit dem Verfahren der französischen Patentschrift Nr. 681624⁴⁾ unter Zuhilfenahme von sog. Großraumreaktionsapparaten gelöst worden. Das Verfahren hat sich in jahrelangem technischen Betriebe sehr gut bewährt und ergibt eine Triacetylcellulose mit etwa 0,02% chemisch gebundener Schwefelsäure, wodurch eine ausreichende Stabilität gewährleistet wird.

2. Es mußte noch die Möglichkeit gefunden werden, diese zunächst entstehenden Triacetylcellulolösungen im essigsauren Reaktionsgemisch dahin zu beeinflussen, daß die außerordentlich starke Neigung dieser Lösungen zur irreversiblen Koagulation, die jede direkte Weiterverarbeitung in technischem Umfange und in den dazu benötigten Zeiten unmöglich macht, wegfiel, ohne daß der Charakter der Tri-

³⁾ Zellstoff u. Papier 16, 9, 49 [1936].

⁴⁾ Verein f. chem. Ind., Frankfurt/M. D. Prior. 1928.

acetylcellulose etwa durch eine partielle Rückverseifung im bisher üblichen Sinne verändert würde.

Das Wesen dieser Erstarrungerscheinung von Triacetylcelluloslösungen ist einstweilen wissenschaftlich nicht geklärt. Solche Gele sind durch Erwärmung oder durch Zusatz selbst von großen Mengen Eisessig oder Methylenchlorid und Eisessig oder Alkohol und bei zusätzlichem Erwärmen nicht mehr in Lösung zu bringen. Lediglich bei Anwendung sehr starker Peptisatoren für Triacetylcellulose, wie Tetrachloräthan oder hochkonzentrierte Calciumrhodanidlösungen in Essigsäure, gelingt es, sie wieder in Lösung zu bringen. Andererseits genügen schon kleine Mengen Methylenchlorid oder Ameisensäure und schließlich auch größere Mengen von Eisessig, den Lösungszustand zu erhalten, d. h. die irreversible Koagulation mindestens zu verzögern oder gar zu verhindern.

Da sich die Viscosität der aus Lösung und Gel isolierten Triacetylcellulose, z. B. in Ameisensäure gemessen, praktisch nicht ändert, kann es sich hier wohl nicht um ein an sich auch unverständliches Wachsen der Hauptvalenzketten der Triacetylcellulose handeln, sondern man darf wohl annehmen, daß eine Vernetzung derselben zu größeren Sekundärteilchen wahrscheinlich ist, die als solche die als Lösungsmittel dienenden Eisessigmolekülen adsorptiv sehr fest binden.

3. Es handelte sich schließlich noch darum, diese essigsauren Lösungen der Triacetylcellulose, die den Anforderungen unter 1. und 2. völlig entsprechen, nun unmittelbar, d. h. ohne zwischenzeitliche Ausfällung, Waschung und Trocknung des Triesters und erneute Auflösung auf irgendein Fertigprodukt, z. B. Folien oder Kunstseide, zu verarbeiten.

Es war also mit anderen Worten die Aufgabe gestellt, die Verfahren zur Herstellung von Transparentfolien oder Kunstseide aus Viscoselösungen sinngemäß auf diese essigsauren Lösungen der Triacetylcellulose zu übertragen. Dies war übrigens früher schon gelegentlich versucht worden, konnte aber nicht glücken, da, wie Krüger³⁾ schon nachwies, die Triacetylcellulose meist chemisch nicht genügend einheitlich war und erhebliche Mengen Schwefelsäure enthielt oder andere Säurereste, die von Acetylierungskatalysatoren herrührten, so daß sie nicht ausreichend hitze- und lagerbeständig war. Außerdem kam die weitere Schwierigkeit hinzu, daß die essigsauren Lösungen, kolloidchemisch gesprochen, entweder in dem Sinne unstabil waren, daß sie erheblich zur Koagulation neigten, besonders dann, wenn zur Vermeidung einer Veränderung des Charakters der Triacetylcellulose durch Rückverseifung oder durch Acetolyse der Veresterungskatalysator neutralisiert worden war, oder daß der gelöste Triester seine Eigenschaften änderte, wenn zur Vermeidung der Koagulation die Katalysatorsäuren nicht neutralisiert wurden.

Nach den meisten bisher bekannten und praktisch angewandten Acetylierungsverfahren in Lösung enthalten diese sog. Primärösungen auch so viel Katalysator, daß nach Zusatz der entsprechenden Mengen neutralisierender Salze, z. B. Natriumacetat, trübe Lösungen entstehen und auch die daraus hergestellten Produkte zumeist trübe und schlechte Folien ergeben. Dieselbe Erscheinung wird auch beobachtet, wenn man die essigsauren Lösungen der acetonlöslichen Acetylcellulose auf nassem Wege verarbeiten will, so daß auch dieser Weg sich als ungeeignet erwiesen hat und trotz wiederholter Ansätze niemals praktisch beschritten werden konnte.

So war schließlich auch noch eine gewisse Abneigung gegen die direkte Verarbeitung der essigsauren Lösungen zu überwinden, da die Korrosionsschwierigkeiten offenbar übersehen wurden und man sich überdies vorstellen möchte, daß auch die Entfernung der letzten Spuren Essigsäure aus den fertigen Gebilden nur schwer gelingen würde.

Man wäre also bestimmt nicht immer wieder von neuem auf dieses Arbeitsgebiet zurückgekommen, wenn sich nicht doch ein erhebliches Interesse mit einem solchen direkten Verarbeitungsverfahren verbunden hätte, das sehr wesentlich begründet war in den Hoffnungen auf eine besondere Wirtschaftlichkeit der Verarbeitung solcher Lösungen. Gegenüber der Verarbeitung der acetonlöslichen Acetylcellulose aus deren Acetonlösungen waren ja bei der direkten Verarbeitung mehrere Arbeitsvorgänge einzusparen. Wenn nun auch neuerdings die Verformung der Fasertriacetylcellulose ebenfalls gewisse wirtschaftliche Vorteile gegenüber den älteren Verfahren bietet, so bleibt hierbei doch immer noch der Nachteil, daß diese Fasertriacetylcellulose nur in dem sehr flüchtigen Methylenchlorid zur Verarbeitung kommen kann. Es zeigte sich weiterhin, daß merkwürdigweise die letzten Reste der Mischung Methylenchlorid-Alkohol nur sehr schwer durch Nachtrocknen aus der Filmabahn zu entfernen sind. Ihr Verbleib in dem Film beeinflußt aber, selbst in sehr kleinen Mengen, insbesondere die elektrische Isolierfähigkeit. Es war auch schließlich zu erwarten, daß die direkte Verarbeitung der essigsauren Triacetatlösungen auf dem Naßgießwege bei zweckmäßiger Ausführung besonders hochwertige Folien mit guter Zerreißfestigkeit liefern müsse, da hierbei ja von dem Streckverfahren ähnlich wie bei der Folienherstellung aus den Kupferoxydaminoniakcelluloslösungen und bis zu einem gewissen Grade aus den Viscoselösungen Gebrauch gemacht werden konnte.

Die Veröffentlichungen von P. Nowak⁵⁾, aus denen zum ersten Male Einzelheiten über die hervorragenden elektrischen Eigenschaften chemisch möglichst einheitlicher Triester der Cellulose hervorgingen, zeigten auf der anderen Seite, wie wichtig es war, aus diesen Cellulosederivaten Folien mit hochwertigen mechanischen Eigenschaften zu erzeugen auf einem Wege, der zugleich sehr billig sein mußte, da diese Stoffe in der Elektroindustrie auch im Preise mit Ausgangsmaterialien in Wettbewerb zu treten hatten, die verhältnismäßig billig waren. Aus diesem Grunde mußte man auch die von Nowak noch erwähnte gleichzeitige Verwendung von Propionsäure oder Buttersäure ausschalten, da solche Mischolester nicht nur teurer, sondern auch mechanisch weniger geeignet sind als die reinen Triester der Cellulose mit Essigsäure.

So wie die hohe Wasserbeständigkeit der Triacetylcellulosefolien deren Anwendung in der Elektroindustrie als vorteilhaft erscheinen ließ, was sich inzwischen auch bestätigt hat, lag es übrigens auch nahe, solche Folien auf ihre Brauchbarkeit auf dem großen Gebiete des Verpackungswesens hin zu prüfen. Auch hier konnten in der Zwischenzeit beachtliche Ergebnisse erzielt werden.

Nach längeren Vorarbeiten ist es dem Verfasser in Zusammenarbeit mit L. Scheffer und K. Nagel schließlich gelungen, eine **Methode** zu finden, die mit Hilfe einer vergleichsweise einfachen Apparatur gestattet, **Folien und Filme aus Triacetylcellulose** herzustellen in dem Bereich zwischen 0,008 mm und 0,06 mm und darüber hinaus bis etwa 0,12 mm Dicke. Man kann hierbei ähnlich wie bei der Viscoselienfabrikation mit großen Gießtrumeln und Abstreifgießern oder mit Schlitzgießern und verhältnismäßig kleinen Transportwalzen arbeiten. Bei beiden Arbeitsweisen kann man mit Erfolg das Verstrecken der Folien im noch dehnbaren elastischen Zustand durchführen und hierdurch nicht unbeträchtliche Steigerungen der Zerreißfestigkeit erreichen. Auf diese Weise gelingt es, mit einer Triacetylcellulose mittlerer Viscosität Folien mit der gleichen Festigkeit zu erhalten, die auf dem Trockengießwege nur mit einer Triacetylcellulose wesentlich höherer Viscosität erhalten werden können.

⁵⁾ Diese Ztschr. **46**, 584 [1933]; s. a. Chem. Fabrik **10**, 13 [1937].

An das eigentliche Fällbad für die Triacetylcellulosefolie schließen sich Waschbäder und Trockenpartie an. Falls es für bestimmte Zwecke erwünscht ist, den Folien ein Weichmachungsmittel oder einen Farbstoff einzuverleiben, so kann dies dadurch leicht geschehen, daß man die Folie durch Bäder hindurchleitet, in denen die betreffenden Stoffe zweckmäßig in alkoholischen Lösungen enthalten sind. Bestininte Weichmacher kann man auch bereits der essigsäuren Lösung selbst zusetzen.

Diese Methode eignet sich nicht nur zur Herstellung klar durchsichtiger Folien, sondern es ist auch möglich, beliebige Überzüge gefärbt oder nicht gefärbt auf Papier oder Stoffunterlage zu erzeugen, wobei man überraschenderweise als Pigmentfarbstoff z. B. auch Gold- oder Silberbronze anwenden kann, ohne daß Mißfärbungen in Gegenwart der Essigsäure entstehen. Zum Zwecke der Herstellung von Kondensatorwickeln kann auf die Isolierfolie auch eine leitende Metallfolie z. B. aus Aluminium direkt und in einfacher Weise aufkaschiert werden.

Dieses Verfahren und seine Übertragung auf den analogen Naßspinnprozeß dürfte, wie oben schon kurz erwähnt, recht günstige wirtschaftliche Anwendungsmöglichkeiten haben, da es sicher billiger ist als die beiden früher beschriebenen Methoden zur Herstellung von Acetylcellulosefilmen oder -kunstseide aus Lösungen in Aceton oder Chlorkohlenwasserstoffen mit Alkohol.

Zwar wird bei dem neuen Triacetatverfahren auch eine völlige Auflösung im Reaktionsgemisch angestrebt, wodurch der Überschuß an Essigsäureanhydrid und der angewandte Eisessig bei der Film- oder Kunstseidenherstellung auf nassem Wege als 20—25%ige Fällsäure entwertet wird. Dafür werden aber auch die anderen Arbeitsgänge, wie Ausfällung, Trocknung und Wiederauflösung, erspart. Die Wiedergewinnung der verdünnten Essigsäure als Eisessig ist bei dem hohen Entwicklungsstand der Extraktionsverfahren heute jedoch so verbilligt, daß darin kein Hinderungsgrund mehr für die breite technische Anwendung dieses Verfahrens zu erblicken ist, wenn qualitativ hochwertige Produkte damit erzeugt werden.

Auf diesem Wege ist es schon vor Jahren gelungen, aus reiner Triacetylcellulose ohne Weichmachungsmittel schöne, klar durchsichtige Folien und Filme herzustellen, die insbesondere den Folien aus acetonlöslicher Acetylcellulose, auf dem Trockengießwege hergestellt, hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften überlegen sind, und die als Triesterfolien infolge ihrer sehr guten Wasserbeständigkeit jene hochwertigen elektrischen Eigenschaften besitzen, die Nowak⁵) beschrieben und gefordert hat.

Es werden Folien erhalten, die bei einer Dicke von etwa 0,02 mm eine Zerreißfestigkeit von 8—10 kg/mm² und eine Dehnung von 4—6 %, sowie eine Doppelfalzzahl von 1000 bis 1500 aufweisen, und bei einer Dicke von 0,04—0,05 mm eine Zerreißfestigkeit von 10—12 kg/mm², eine Dehnbarkeit von 8—10 % und eine Doppelfalzzahl von 200—400 besitzen. Dabei bestehen diese Folien aus reiner Triacetylcellulose mit einem Essigsäuregehalt zwischen 61,5 und 62,5 %. Die Beständigkeit dieser Produkte ist so gut, daß die Folien selbst nach mehrstündigem Erhitzen auf 250° nur eine leichte Bräunung zeigen, ohne daß eine Strukturänderung oder besondere Sprödigkeit bemerkbar ist.

Die Wasseraufnahmefähigkeit beträgt nach etwa 12stündigem Lagern in Leitungswasser von 20—22° etwa 1,5—2,5 %. Die Durchlässigkeit für flüssiges Wasser ist praktisch gleich Null. Die Folie behält während des Wässerns und nach dem Trocknen ihre klare Durchsichtigkeit und ihre Gestalt im Gegensatz z. B. zu dem Verhalten von Viscosetransparentfolien, die sowohl in der gewöhnlichen als auch in der witterfesten Qualität dabei ihre Form ver-

ändern und nach dem Trocknen unansehnlich und spröde werden infolge des Verlustes an Glycerin, das bei der Wässerung herausgelöst wird.

Die Durchlässigkeit für Wasserdampf ist bei der Triacetatfolie dagegen nicht besser als bei der aus acetonlöslicher Acetylcellulose oder der gewöhnlichen Viscosefolie. Das bedeutet also, daß für den Durchgang des Wasserdampfes, und offenbar auch anderer Dämpfe oder Gase, einfach das Filmgefüge verantwortlich ist, unabhängig davon, ob die OH-Gruppen der Cellulose völlig verestert sind oder nur zum Teil oder gar nicht. Die besonders geringe Durchlässigkeit für Wasserdampf, die bei der witterfesten Viscosefolie erreicht wird, röhrt dagegen von der völligen Verschmierung der Folienoberfläche mit wasserabweisenden, wachsartigen Stoffen her. Sie beträgt höchstens $1/10$ des Wertes bei nicht nachbehandelten Folien.

In der Verpackungsindustrie könnte die Triacetatfolie da mit Erfolg angewendet werden, wo es darauf ankommt, irgendeine Ware gegen Einflüsse des flüssigen Wassers zu schützen, wo die Viscosefolien nicht genügend widerstandsfähig sind und infolge der beträchtlichen Wasseraufnahme eine erhebliche Einbuße an Zerreißfestigkeit erleiden. Der Anwendung der Triacetatfolie steht auch überall da nichts im Wege, wo es sich einfach um einen Schutz der Ware gegen Verschnutzung oder um die Hebung des Aussehens handelt.

Für das große Gebiet der elektrischen Isolierung, wo es insbesondere auf niedrige dielektrische Verluste in einem weiten Temperaturbereich, sowie auf möglichst hohe Durchschlagsfestigkeit und geringe Oberflächenleitfähigkeit ankommt, dürfte die Triacetylcellulosefolie besonders geeignet sein, zumal sie im Preise doch wesentlich niedriger liegt als z. B. die Styrolfolie. Im übrigen bereitet auch die Verformung sowohl wie die Verarbeitung der Styrolprodukte wegen ihrer mechanischen Eigenschaften erhebliche Schwierigkeiten. Ausgenommen hiervon ist lediglich das elegante Spritzgußverfahren.

Es seien daher noch einmal einige elektrische Daten einer Triacetylcellulosefolie obiger Herstellungsweise von 0,04 mm Dicke angeführt, die im Kabelwerk Oberspree der A. E. G. gemessen wurden. Die dielektrischen Verluste sind in Prozenten angegeben. Es handelt sich um den Verlustwinkel $\tan \delta$ bei 50 Hz und 200 V, der z. B. bei 20° $9,0 \cdot 10^{-3} = 0,009 = 0,9\%$ (s. Tab. 1) beträgt.

Die Durchschlagsfestigkeit dieser Folie beträgt 145 kV/mm. Die gute Hitzestabilität wirkt sich noch in der Weise aus, daß selbst nach 14tägigem Erhitzen auf 120° der auf einen Kupferbügel aufgezogenen Folie nur ein geringer Verlust der Durchschlagsfestigkeit festgestellt wurde, unabhängig davon, ob die Prüfung bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 120° erfolgte. Dabei besaß die Folie noch gute mechanische Eigenschaften.

Tabelle 1.

dielektr. Verluste	Dielektrizitätskonstante
a) Folie getrocknet:	
bei 20° 0,9%	bei 20° 2,9
bei 40° 0,8%	bei 40° 2,8
bei 60° 0,8%	bei 60° 2,8
bei 80° 1,0%	bei 80° 2,8
b) Folie, lufttrocken:	
bei 20° 0,9%	bei 20° 3,0
bei 40° 0,8%	bei 40° 2,8
bei 60° 1,0%	bei 60° 2,9
bei 80° 1,2%	bei 80° 2,9

Solche hochwertigen Produkte aus rein deutschen Rohmaterialien ermöglichen daher auch einen anderen Aufbau der isolierten Drähte und Leitungen und führen u. a. in Ver-

bindung mit neuen Kunststoffen zu einer beträchtlichen Ersparnis an teuren, ausländischen Rohstoffen und einer bemerkenswerten Verminderung ihres effektiven Gewichtes.

So zeigt sich auch hier wieder, wie die zielbewußte Zusammenarbeit von Wissenschaft und Praxis, von chemischer und elektrischer Industrie zu neuen Wegen der Rohmaterialbeschaffung führt, deren vorteilhafte Auswirkungen heute noch nicht vorausgesehen werden können.

Selbstverständlich sind die direkten Anwendungsmöglichkeiten der Triacetylcelluloselösungen in Essigsäure, wie sie bei der Acetylierungsreaktion selbst anfallen, damit

noch nicht erschöpft. Sehr bemerkenswert ist ihre Verwendung im sog. Naßspinnverfahren zur Herstellung von Triacetatseide und zur Imprägnierung von Geweben und Garnen.

Grundsätzlich darf man also die Probleme der Herstellung und Verarbeitung von Triacetylcellulose zu Gegenständen mit sehr hochwertigen mechanischen Eigenschaften, guter Stabilität und Wasserfestigkeit als gelöst betrachten. Diesem sehr interessanten Produkt, das lange Zeit unbeachtet geblieben war, scheint noch eine große technische Entwicklung bevorzustehen.

[A. 1.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Erster deutscher Heilpflanzenkongreß.

München 1936.

Vom 1.—5. September 1936 tagten in München das Präsidialkollegium und der Vorstand im Hauptausschuß des „Internationalen Verbandes zur Förderung der Gewinnung und Verwertung von Heil-, Gewürz- und verwandten Pflanzen“ und veranstaltete zugleich die „Reichsarbeitsgemeinschaft für Heilpflanzenkunde und Heilpflanzenbeschaffung“ unter Mitwirkung der in Deutschland auf dem Gebiete der Heilpflanzenkunde, -gewinnung und -verwertung tätigen Verbände sowie der einschlägigen wissenschaftlichen Kreise den 1. deutschen Heilpflanzenkongreß. Die Vorbereitung der Tagung des Präsidialkollegiums usw. lag in Händen des als Vertreter Deutschlands dem Präsidialkollegium angehörenden Regierungsrats Dr. Boshart, München, die Vorbereitung des Arzneipflanzenkongresses in Händen des Ministerialrat Dr. Klipp, München. Da die wissenschaftlichen Arbeiten der Tagung und des Kongresses teilweise dieselben Gebiete betrafen, passte man die Reihenfolge der Vorträge den einzelnen Sachgebieten an, gleichgültig, ob die Vorträge ursprünglich für die Tagung oder den Kongreß angemeldet waren, Tagung und Kongreß verschmolzen so zu einer Einheit. Nur am ersten Tage leitete die wissenschaftliche Sitzung Prof. Perrot, Paris, der Präsident des Internationalen Verbandes, dann leitete die Sitzung Ministerialrat Klipp. Alle Sitzungen fanden im großen Biologischen Hörsaal statt.

Prof. W. C. de Graaff, Utrecht: „Die Normierung der Drogen.“

Vortr. schilderte den Rückgang der Verwendung der pflanzlichen Heilstoffe und dessen Ursachen. Dabei zeigte er die Notwendigkeit, dem Arzt pflanzliche Heilstoffe bestimmter Qualität und Wirkung zur Verfügung zu stellen; anderenfalls werden die pflanzlichen Heilstoffe immer mehr durch synthetische Heilstoffe verdrängt. Deshalb sind Normen für die Drogen aufzustellen. Solche Mindestforderungen oder Normierungen bewährten sich im Verkehr mit Lebensmitteln in den einzelnen Staaten, die Normierung von Drogen ist bisher erst in Ungarn und Österreich aufgenommen. Vortr. regt an, für alle Arzneidrogen baldigst eine „Prima“-Qualität festzulegen, wobei allerdings nicht zu hohe Anforderungen gelten sollen, damit die „Prima“-Qualität auch von allen Arzneibüchern aufgenommen werden kann. Dies führt dann von selbst zur internationalen Pharmakopöe. Bei der Normalisierung sind Farbe, Geruch, Geschmack, Gehalt an wichtigen Inhaltsstoffen, Zustand und Reinheit der Drogen zu berücksichtigen, weiter sind die Methoden der Untersuchung festzulegen und zu vereinheitlichen. Notwendig ist auch eine internationale Sammlung von Normalmustern.

Prof. Augustin, Budapest: „Die bisherigen Normalisierungsarbeiten in Ungarn.“

In Ungarn war es notwendig, z. B. für Flores Chamomillae 8 verschiedene Typen für die Güte aufzustellen. Diese Typen gelten dem Handel nunmehr als Grundlagen.

Dr. Hecht, Wien: „Die bisherigen Normalisierungsarbeiten in Österreich.“

In Österreich werden meist 2 Qualitäten festgelegt.

Aussprache: Dr. Caesar, Inhaber der Drogengroßhandlung Caesar u. Loretz, Halle, wies darauf hin, daß in Deutschland eine Vereinheitlichung des Drogenhandels schwerer durchführbar ist als in kleineren Staaten. In Deutschland war bisher die Notwendigkeit einer Normierung der Drogen nicht bemerkbar, wohl da die deutschen Drogen nicht minderwertig sind und der deutsche Drogengroßhandel bereits von sich aus Anforderungen stellt, wie sie einer Normierung entsprechen. Gerade seine Firma bemüht sich bekanntlich seit jeher um Verfahren der Prüfung von Drogen und die Verbesserung der Drogen. Bei den sog. obsoleten Drogen, deren wirksame Inhaltsstoffe man nicht kennt, ist eine Normierung wohl kaum möglich. — Zu dem Hinweis von de Graaff auf die bewährten Normierungen von Lebensmitteln bemerkte Vortr., daß es z. B. nicht die Erzeuger der Kakaobohnen waren, welche die Normativbestimmungen aufstellten, sondern der internationale Großhandel. Der Drogengroßhandel ist auch weiterhin zur Mitarbeit bei der Verbesserung der Drogen durch Ausarbeitung und Festlegung von Analysenmethoden, Mindestforderungen u. dgl. bereit, soweit die Normierung eben praktisch überhaupt durchführbar ist. — Prof. Sabatini, Genua, unterstrich als Arzt die Notwendigkeit, Arzneidrogen bestimmter Wirksamkeit zur Verfügung zu haben. Keineswegs sind die schöneren oder größeren Drogen die gehaltreicheren. In Italien führt man jetzt Ursprungsmarken je nach Herkunftsland und Produktionsgattung ein. — Prof. Perrot wies in seiner Begrüßungsrede und am Schluß der Sitzung auf die Bedeutung der Normierung der Drogen und ihrer Vereinheitlichung hin, deren Endziel internationale Pharmakopöe ist. Er bat daher, den Gedanken der Normierung der Drogen in den einzelnen Ländern populär zu machen. Alle dafür dienenden Arbeiten sollten dem Generalsekretär des Internationalen Verbandes, Prof. Dr. W. Himmelbaur, Wien II, Trunnerstr. 3, zugeleitet werden. Perrot hofft, daß beim nächsten Kongreß bereits für eine größere Anzahl von Drogen die Normierung vorliegt.

Prof. Perrot, Paris: „Ursprung und Ziel des Internationalen Verbandes.“

Ministerialrat Dr. Klipp, München: „Ziele der Reichsarbeitsgemeinschaft für Heilpflanzenkunde und Heilpflanzenbeschaffung.“

Prof. Stepp, München: „Die Pflanze als Nahrungsmittel und Heilmittel.“

Prof. Sabatini, Genua: „Die faschistische Gesetzgebung und die italienische Arbeitsgemeinschaft für Arzneipflanzenzüchtung.“

Prof. Wasicky, Wien: „Zur Kenntnis der Wirkungen der in verschiedenen als Heilmittel verwendeten Umbelliferen vorkommenden Furocumarine und verwandten Verbindungen.“

Da eine Förderung der Verwendung pflanzlicher Heilstoffe die Erforschung der bisher noch unbekannten Inhaltsstoffe voraussetzt und die Wirkung der Inhaltsstoffe der seit ältesten Zeiten als Arznei- und Nutzpflanze benutzten Umbelliferen noch nicht hinreichend bekannt ist, ging Vortr. der Wirkung der Furocumarine nach, und zwar zunächst der Wirkung des Peucedanins, Pimpinellins und Ostruthins. Die Konstitution dieser dem Riechstoff Cumarin verwandten