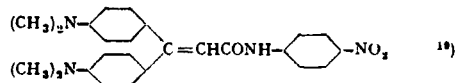
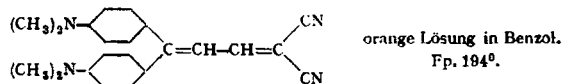


beim Verschmelzen der Komponenten bei 120° glatt die folgende Verbindung erhalten werden:



Schließlich gelang noch der Umsatz basischer Diaryläthylene mit Dicyanvinyläther, wobei die folgende Verbindung gefaßt wurde:



Die hier mitgeteilten Reaktionen einer neuen Klasse von Verbindungen mit aktiver Methylen-Gruppe sind gewiß nur ein enger Ausschnitt der verwirklichten aus der Fülle der möglichen Umsetzungen, die sich aus der erwähnten Analogie zwischen den Methylenbasen und organischen Aminen voraussagen läßt. Weitere Beispiele von Substitutions- und Anlagerungsreaktionen, über die später berichtet werden soll, liegen bereits vor. Lohnend erscheint auch ein Vergleich der chemischen Eigenschaften der ω -Substitutionsprodukte der Methylen-Basen mit denen der entsprechenden Derivate von Aminen. Auch in dieser Richtung sind Arbeiten aufgenommen worden. Zunächst sollte jedoch an Hand besonders prägnanter Beispiele das Prinzip gezeigt werden, daß die chemische Eigenart der Basen mit aktiver Methylen-Gruppe und der ihnen verwandten basischen Diaryläthylene durchgängig beherrscht: die amin-artige Reaktionsweise auf Grund ionoider Grenzzustände an der Methylen-Gruppe.

Zusammenfassung

Heterocyclische Verbindungen, wie 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin, 1-Methyl-2-methylen-1,2-dihydrochinolin, 1-Methyl-2-methylen-1,2-dihydrobenzthiazol u. a., die in α - oder γ -Stellung zum Heteroatom eine mit dem Ring-C-Atom doppelt verbundene Methylen-Gruppe tragen, die ihrerseits nicht Glied des Ringes ist, zeigen in ihren Reaktionen sehr nahe Verwandtschaft mit organischen Aminen. Durch Kupplung mit Diazoniumsalzen, Kondensation mit Alkylchloriden, Carbonsäurechloriden, Chlorameisensäureestern, nitrierten Chlorarylenen, negativ substituierten Vinyläthern und Addition an Isocyanate, Ketene und Aldehyde lassen sich die H-Atome der Methylen-Gruppe derartiger heterocyclischer Methylen-Basen durch Azo-, Alkyl-, Acyl-, Nitroaryl-, Vinyl- und Alkyliden-Gruppen in gleicher Weise substituieren wie die H-Atome primärer oder sekundärer Amine. Diese chemische Verwandtschaft, die auch in der leichten Säureaddition an die Methylen-Basen zum Ausdruck kommt, läßt sich durch die Annahme reaktiver, intramolekular-ionoider Grenzzustände der aktiven heterocyclischen Methylen-Basen erklären.

Einige der genannten Substitutionsreaktionen lassen sich auch auf Äthylen-Derivate übertragen, deren α -C-Atom nicht Glied eines Ringsystems ist, wenn ihre β -CH₂-Gruppe über ein konjugiertes System mit N-Atomen verbunden ist.

Die aus dem Umsatz mit Säurechloriden erhaltenen ω -Ketone der Methylen-Basen lassen sich weiter zu in der Methin-Kette substituierten Cyaninfarbstoffen kondensieren.

Eingeg. am 13. April 1948.

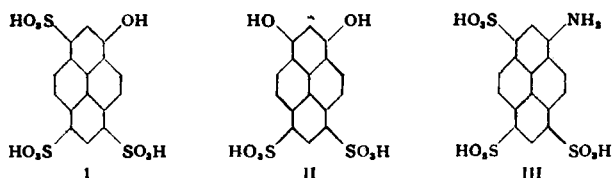
[A 112]

Organische Fluoreszenzfarbstoffe und ihre technische Verwendung Über die „optische Bleiche“*)

Von Dr. SIEGFRIED PETERSEN. Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken „Bayer“, Leverkusen

Als Fluoreszenz bezeichnet man bekanntlich die Eigenschaft, eingestrahktes kurzwelliges Licht in solches anderer, längerer Wellenlänge umzuwandeln. Sie ist sehr vielen organischen Verbindungen gemeinsam; die typischen Vertreter gehören fast ausnahmslos der aromatischen oder heterocyclischen Reihe an; sehr viele enthalten kondensierte Ringsysteme.

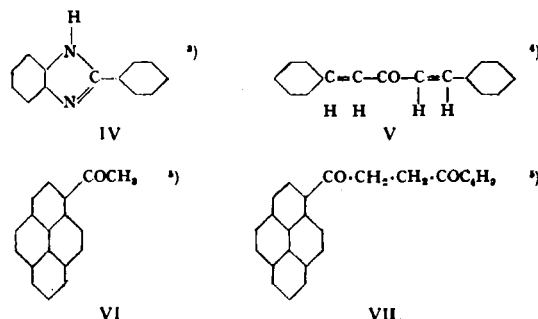
Fluoreszenz ist eine lange bekannte und weit verbreitete Eigenschaft. Bis in die jüngere Zeit bediente man sich ihrer aber ziemlich selten zu technischen Zwecken. Bei gewissen kosmetischen Artikeln schätzte man Farbstoffe wie das Fluorescein, das in Badesalzen z. B. seinen hübschen allgemein bekannten Effekt zeigt. Es sei vermerkt, daß das Fluorescein in jüngerer Zeit durch die Arbeiten im Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium des Werkes Leverkusen der ehemaligen I. G. bemerkenswerte Konkurrenten in gewissen Pyren-Derivaten erhalten hat, z. B. in der Oxypyren-trisulfosäure, der Dioxypyren-disulfosäure oder der Aminopyren-trisulfosäure (I-III)¹⁾



Obgleich diese Verbindungen keine chromophoren Gruppen im üblichen Sinne besitzen, fluoreszieren sie gelbgrün, und zwar noch lebhafter als Fluorescein und werden von der kosmetischen Industrie gerne verwendet. Durch Acetylierung der Verbindung III verschwindet der Farbstoffcharakter; jedoch bleibt eine starke blaue Fluoreszenz erhalten. Es sei in diesem Zusammenhang auch auf die Vitalfärbung von Pflanzen- und Tierzellen sowie Mikroorganismen aller Art hingewiesen, wie sie von S. Strügger²⁾ mit solchen Fluoreszenzfarbstoffen entwickelt wurde.

Ein weiteres Anwendungsgebiet für Verbindungen, die kurzwelliges Licht zu absorbieren bzw. umzuwandeln vermögen, er-

gab sich bei sog. Lichtschutzmitteln, durch die die menschliche Haut oder auch verderbliche Lebensmittel und anderes vor der Einwirkung der ultravioletten Anteile des Sonnenlichtes geschützt werden sollen. Hierbei wird weniger die Fluoreszenz als die starke Lichtabsorption bestimmter organischer an sich farblos Verbindungen ausgenutzt. Doch begegnet man hier Verbindungstypen, die schon an die später zu besprechenden erinnern. Als besonders wirksam in Hautcremes haben sich z. B. Phenyl-benzimidazol und seine Sulfosäure (IV), sodann Dibenzalacetone (V) oder auch wieder gewisse Pyren-Derivate erwiesen, z. B. VI und VII. Das an sich brauchbare Acetylpyren VI ruft allerdings leicht Hautreizung hervor (W. Siefken).



Auch Chininsulfat und Salol wurden für diesen Zweck vorgeschlagen. Endlich sollen einige der handelsüblichen Sulfonamide, besonders Tibatin³⁾, Lichtschutzwirkung besitzen.

Soweit diese Verbindungen die notwendige Löslichkeit aufweisen, hat man sie auch in Kunststoff-Folien als Lichtschuttschichten des Verpackungsmaterials eingearbeitet oder zum Schutz von Schaufensterauslagen. Da das Ranzigwerden von Fetten durch UV-Licht beschleunigt wird, imprägnierte man auch Pergament-Einwickelpapiere, so daß sie kein UV-Licht durchlassen. Dazu benötigt man wasserlösliche, am besten substantiv aufziehende Verbindungen. In engerer Wahl stand zeitweise ein Harnstoffamid

*) Vortrag, gehalten auf der Tagung der GDCh. in Hannover am 3. 9. 1948 vgl. diese Ztschr. 61, 36 [1949].

1) E. Tietze u. O. Bayer, Liebigs Ann. Chem. 540, 189 [1939].

2) Z. B. Dtsch. tierärztl. Wschr. 48, 645 [1940]; 50, 121 [1942]; 53, 145 [1946]; Biolog. Zbl. 59, 409 [1939]; Z. Botanik 35, 97 [1943].

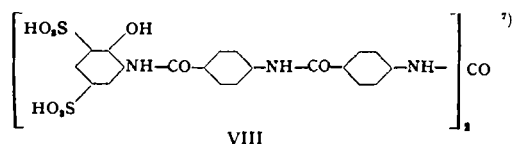
3) DRP 676103 I. G. Merck, Wiegand.

4) DRP 652929 Merck.

5) DRP 641570 I. G. (Merck, Wiegand, Tietze).

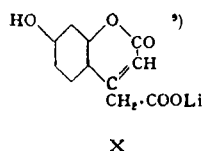
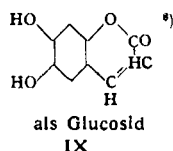
6) B. Zerner, Klin. Wschr. 21, 227 [1942]; H. Böhm, J. Wagner, Fette u. Seifen 49, 785 [1942].

das Ähnlichkeiten mit den Verbindungen der Germanin-Reihe hat (VIII) (E. Tietze).



Aber auch bestimmte Derivate der Diaminostilben-disulfosäure wurden schon herangezogen⁷⁾.

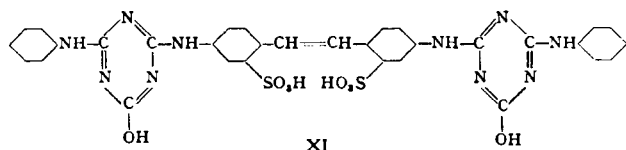
Bei diesen Untersuchungen bemerkte man nun, daß die so behandelten Papiere einen „weißen“ Eindruck machten als unbehandelte, so, als seien sie gebleicht worden. Die hier beobachtete Erscheinung ist für Textilien wohl erstmalig von P. Kraus⁸⁾ beschrieben worden. Er verwendete Äsculin (IX), später wurde das gut lösliche Lithiumsalz der Umbelliferonessigsäure⁹⁾ (X) verwandt.



Der Effekt wird dadurch hervorgerufen, daß diese an sich farblosen Verbindungen auf das Textil aufgebracht mehr sichtbares Licht emittieren als eingestrahlt wird, und zwar dadurch, daß UV-Anteile in sichtbares Licht umgewandelt werden. Wenn man beispielsweise so zusätzlich blaue Strahlung durch Fluoreszenz erzeugt, so muß der Effekt ähnlich sein, wie bei der jeder Hausfrau bekannten Wäschebläuung durch geringe Mengen von Ultramarin- oder Indanthrenblau. Die sog. optische Bleiche besitzt aber den Vorzug, daß die zur Kompensation der Gelbe oder Gräue auf der zu behandelnden Unterlage benötigte Bläue nicht durch einen Farbstoff hervorgerufen wird, der sichtbares Licht absorbiert, sondern durch eine nahezu farblose Substanz, die zusätzlich sichtbares Licht ausstrahlt.

Die zuerst von P. Kraus benutzten Verbindungen wiesen, obgleich sie den Effekt schon in bemerkenswert geringer Konzentration hervorriefen, erhebliche Mängel auf: 1. sind sie recht wenig lichtecht, d. h. sie werden bei Bestrahlung bald zerstört; 2. sind sie in keiner Weise wasser- oder waschecht. Da sie keine Affinität zur Faser besitzen, werden sie also bei jeder feuchten Behandlung der Ware heruntergespült.

Es bedeutete also einen erheblichen Fortschritt, als B. Wendt und J. Eggert¹⁰⁾ bei der Suche nach substantiven Lichtschutzmitteln solche Verbindungen entdeckten, die den Effekt der Weißtönung in ausgezeichneter Weise zeigten. Es waren das vor allem Derivate der Diaminostilben-disulfosäure. 2 Mol Cyanurchlorid werden nach dem Verfahren der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel mit einem Mol Diaminostilben-disulfosäure umgesetzt. Zwei weitere Cl-Atome wurden mit Anilin ausgetauscht und die letzten beiden mit Ammoniak oder einfach mit Wasser verkocht. Das erhaltene „Ultrasan“ (XI) hat also die Formel:



Die Verbindung besitzt eine schwach gelbe Eigenfarbe und zeigt blaue Fluoreszenz. Wesentlich ist, daß sie schon aus sehr verdünnter Lösung und bei niedriger Temperatur auf Cellulosefasern aufzieht und daß die so erhaltenen „Färbungen“ eine bemerkenswerte Wasser- und Waschechtheit aufweisen. Außer mit Anilin können natürlich über den Cyanur-Ring auch andere Amine mit der Diaminostilben-disulfosäure verknüpft werden, wobei gerade in jüngerer Zeit wertvolle Produkte entwickelt wurden.

Später wurde von den verschiedensten Seiten eine Fülle von Derivaten der Diaminostilben-disulfosäure zum gleichen Zwecke

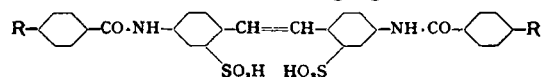
⁷⁾ DRP 640908. I. G. J. Eggert u. B. Wendt, Werk Wolfen, Photo u. Kunstseide der I. G. Farbenindustrie A. G.

⁸⁾ Mellianus Textilber. 10, 468 [1929].

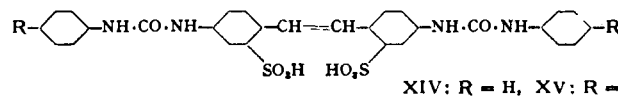
⁹⁾ DRP 638319; E. P. 472473, Ultrazell A. G.

¹⁰⁾ F. P. 870470; DRP 731558, I. G.

hergestellt. Es ist bemerkenswert, daß der Stammkörper selbst noch keinen befriedigenden Effekt aufweist. In England beschäftigte sich die I. C. I. mit Diacyl-Derivaten der Diaminostilben-disulfosäure¹¹⁾. Das Benzoyl-Derivat (XII) zeigte eine gewisse Wirkung, die p-Aminobenzoyl-Verbindung (XIII) ist ihr überlegen. Doch stören die freien Amino-Gruppen, die der Oxydation, dem Einfluß von Nitrit usw. zugänglich sind.

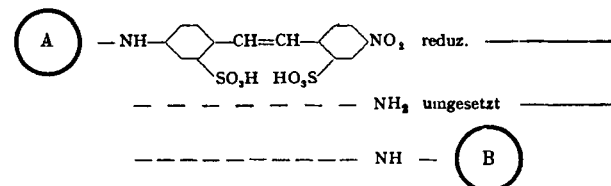


In Leverkusen wurden hauptsächlich die doppelseitigen Harnstoffe der Diaminostilben-disulfosäure bearbeitet, die man beispielsweise durch Einwirkung von Isocyanaten auf diese Substanz erhält¹²⁾. Zahlreiche Isocyanate wurden so geprüft. Bei den aliphatischen Isocyanaten ist der Effekt zu gering. Das einfachste aromatische Produkt mit Phenylisocyanat kam als „Blankophor R“ in den Handel (XIV).

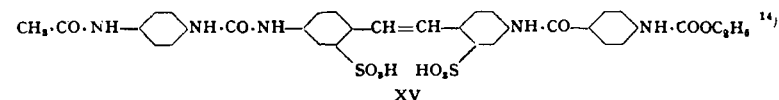


Diese nahezu farblose Substanz besitzt überraschenderweise in Lösung überhaupt keine Fluoreszenz. Erst auf Papier oder Textilien aufgebracht, zeigt sie ihr typisch rötlich-violettes Aufleuchten. Man wird dabei an das von Weitz und Mitarbeitern beschriebene Phänomen der Farbänderung von Farbstoffen an Adsorptionsmitteln erinnert¹³⁾. Die Fluoreszenz von XIV ist auf Cellulose-Materialien sehr stark, wenn auch für manche Zwecke etwas zu rötlich. Vor allem ist der zweiseitige Harnstoff XIV nicht kochbeständig; er verseift überraschend leicht mit heißem Wasser. Diese Eigenschaft braucht aber nicht in jedem Fall von Nachteil zu sein, wie sich bei der Besprechung der Anwendungstechnik noch ergeben wird. In diesem Falle ist merkwürdigerweise die Bis-p-Amino-Verbindung XV nahezu wertlos.

Da die nur halbseitig reduzierte Nitroaminostilben-disulfosäure ein leicht zugängliches Zwischenprodukt der Farbenchemie ist, so wurden komplizierte Derivate aufgebaut, die an beiden Enden verschiedene Substituenten tragen (P. Zerwas).

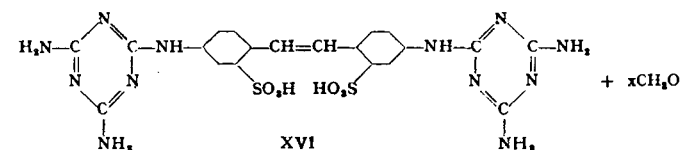


wie z. B. XV



Gliedert man heterocyclische Ringe an die Diaminostilben-disulfosäure an, so erhält man Verbindungen sehr hoher Fluoreszenzkraft, die aber oft schon zu farbig sind.

Nach Patenten¹⁴⁾, die jüngst bekannt wurden, hat die Firma Geigy in der Schweiz in einer gewissen Fortentwicklung des „Ultrasans“ (XI) vorgeschlagen, Zwischenprodukte der Diaminostilben-disulfosäure, die Triazin-Ringe mit freien Amino-Gruppen tragen (z. B. XVI), mit Formaldehyd oder Formaldehyd abgebenden Mitteln zu harzartigen Produkten zu kondensieren¹⁵⁾. Diese zeigen einen guten Aufhellungseffekt.



Durch die Arbeiten der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel sind Weißtöner bekannt geworden, die nicht zu der Gruppe der Diaminostilben-disulfosäure gehören. Es werden

¹¹⁾ U. S. Pat. 2089413, I. C. I.

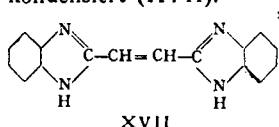
¹²⁾ DRP 746569, I. G. (S. Petersen, O. Bayer, B. Wendt).

¹³⁾ E. Weitz, F. Schmidt u. J. Singer Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1740, 2099 [1939]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 46, 222 [1940]; 47, 65 [1941]; vgl. diese Ztschr. 59, 164 [1947].

¹⁴⁾ F. P. 895847, I. G. (P. Zerwas, Azoabteilung, Leverkusen)

¹⁵⁾ F. P. 905534, Geigy.

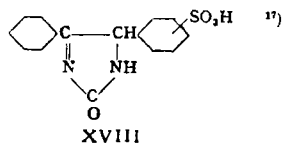
substantive Benzimidazole vorgeschlagen, wie man sie erhält, wenn man o-Phenylen-diamin mit Maleinsäure oder Fumarsäure kondensiert (XVII).



XVII

16) Diese Verbindungen bzw. wasserlösliche Derivate sind substantiv infolge der fortlaufenden Kette von Doppelbindungen. Überdies ist ihre Ähnlichkeit zu den Stilben-Derivaten offensichtlich. Der Aufhellungseffekt scheint recht gut zu sein.

Natürlich möchte man die optische Bleiche auch auf Wolle übertragen, wozu man Verbindungen benötigt, die auf Wolle aufziehen. Dazu entwickelte das Werk Ludwigshafen der damaligen I. G. das sog. „Blankophor WT“. Benzoin wird mit Harnstoff zum Imidazol-Derivat-Ring-geschlossen und dann sulfiert (XVIII).



XVIII

Man sieht also, wie sich aus der Vielzahl der möglichen Verbindungen die Stilben- und die Imidazol-Derivate für den Zweck der optischen Bleiche herausheben.

Die Anwendungsbreite der neuen Aufhellungsmittel ist recht groß. Alle weißen Textilien lassen sich so schön. Da in jedem Falle ein anderer Grau- oder Gelbton zu kompensieren ist, dürfte es wertvoll sein, ein Sortiment von Blankophoren zu besitzen, die je nachdem mehr rötlich oder mehr bläulich fluoreszieren. Viele der Stilben-Derivate sind beständig gegen Ronga-

16) F. P. 900722; F. P. 908852 Ciba.

17) DRP 735478, I. G. (R. Robt, K. Locker).

lit und können daher mit Erfolg zur Verbesserung von Weißätzen unter Buntfarbstoffen herangezogen werden. Übrigens wurden diese Fluoreszenzstoffe auch als unsichtbare Wäschetinten vorgeschlagen. Bei der Aufhellung von Papier hat man zwei Möglichkeiten: entweder die Einarbeitung in die Papiermasse, oder das nachträgliche Aufziehen von substantiven Blankophoren, so wie es bei Textilien erfolgt. Die benötigten Konzentrationen sind jeweils äußerst gering, etwa 0,1–0,01 g/l. Reizvoll wäre die Kombination der Weißtöner mit Wasch- oder Spülmittel für die Hausfrau, jedoch besteht die Gefahr der Überdosierung bei häufiger Wäsche, was zu einem unangenehmen rötlichen oder bläulichen Weiß führen könnte. Bei dem schon erwähnten verseifbaren Blankophor R (XIV) ist dies natürlich nicht möglich. Bei jeder Kochwäsche werden alte Reste von Blankophor zerstört und neues Aufhellungsmittel kann beim Spülen aufgebracht werden. Die Verwendung der fluoreszierenden Weißtöner bei Kunststoffen steht noch in den Anfängen. Die neuen Produkte besitzen zweifellos noch bemerkenswerte Nachteile, so z. B., daß ihre Wirkung bei Kunstlicht gering ist – verständlicherweise, da diese Lichtquellen kaum ultraviolette Strahlen erzeugen. Sodann könnte die Lichtechtheit besser sein. Es handelt sich eben um an sich sehr schwache Färbungen, die zudem durch die Lichteinwirkung und Lichtumwandlung wahrscheinlich dem Angriff des Lichtes besonders ausgesetzt sind. Immerhin zeigen neuere Produkte auch in dieser Hinsicht schon recht gute Echtheitseigenschaften. Die Anwendung der optischen Bleiche wird sicherlich stark zunehmen, da der Effekt für sich spricht.

Eingeg. am 15. Oktober 1948. [A 158]

Chemische Mittel gegen Lebensmittelveränderungen

Von Dr. FR. KIERMEIER, München¹⁾.

Das heutige Ausmaß der Vorratshaltung von Lebensmitteln wird durch das Zusammendrängen der Menschen in Großstädte und ihre Versorgung aus entfernten Erzeugungsgebieten hervorgerufen. Abgesehen von wenigen Lebensmitteln, wie Frischmilch, Brot, Obst, Frischfleisch, sind die meisten unserer Nahrungsmittel vier bis sechs Monate unterwegs, bis sie zum Verbraucher gelangen. Ihr rascher Verderb zwingt, jedes von ihnen²⁾ in irgendeiner Weise³⁾ zu schützen, um sich vor gesundheitlichen Schäden und volkswirtschaftlichen Verlusten zu bewahren. Für Deutschland⁴⁾ wird mit einem Verlust von 13,4% gerechnet, was einen Nahrungsmittelausfall von jährlich 200000 t bedeutet. Seit Jahrhunderten werden unter anderem auch chemische Mittel angewandt, um Veränderungen der Lebensmittel hintanzuhalten. Ebenso alt sind aber auch die Verbote, die den allgemeinen oder übermäßigen Gebrauch chemischer Zusätze einschränken. Die Aufklärung durch Mediziner⁵⁾ und Ernährungsreformer⁶⁾ taten ein übriges, um die chemischen Mittel in allgemeinen Mißkredit zu bringen. Durch die Entwicklung der physikalischen Konservierungsverfahren wurden sie als ein Behelf angesehen, der mit den Fortschritten der Lebensmitteltechnologie nicht mehr vereinbar ist. Es scheint daher die Frage durchaus berechtigt, ob der Zusatz chemischer Mittel gegen Lebensmittelveränderungen überhaupt noch gestattet werden sollte. Ihre Beantwortung wird als Kernpunkt dieser Arbeit angesehen. Die Anwendung von Salz, Essig, Zucker, Alkohol wird außer acht gelassen, weil man bei diesen zwar von „chemischen Konservierungsverfahren“, aber nicht von „chemischen Mitteln im engeren Sinne“ sprechen kann.

Durch Mangel an Dosen, Weckgläsern, Kühlfläche, Zucker und Essig in den vergangenen Jahren entstand eine große Nachfrage nach Konservierungsmitteln, die die Industrie durch ein noch stärkeres Angebot befriedigte. Die vielen Mittel mit den schönen Phantasiebezeichnungen erweckten den Eindruck, als ob sich die Industrie und die von ihr abhängige Forschung wieder ernsthaft mit diesem Gebiet der Lebensmitteltechnologie beschäftigten wollte, während in Wahrheit alte Rezepte und Erkenntnisse in oft unzulänglicher Weise angewendet werden. Planmäßige Forschung und industrielle Weiterentwicklung sind in Deutschland kaum zu beobachten.

¹⁾ Erweiterte Fassung eines Vortrages, der auf der lebensmitteltechnologischen Arbeitstagung des Institutes für Lebensmitteltechnologie am 10. Juni 1948 in München gehalten wurde.

²⁾ R. Heiss: Anleitung zum Frischhalten der Lebensmittel, Berlin, 1945, 2. Aufl.

³⁾ W. Diemair: Die Haltbarmachung von Lebensmitteln und ihre Grundlagen, Stuttgart, 1946, 2. Aufl.

⁴⁾ W. Ziegelmeier: Die Ernährung des deutschen Volkes, Dresden 1947, S. 668.

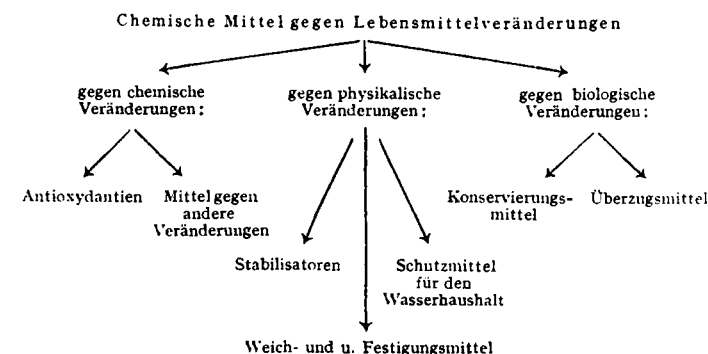
⁵⁾ Z. B. C. von Noorden u. H. Salomon: Handbuch der Ernährungslehre, I. Bd. Allgemeine Diätetik, Berlin 1920, S. 216, 575.

⁶⁾ Z. B. C. Lenzner: Gift in der Nahrung, Leipzig 1933, 2. Aufl.

ten; dem gegenüber scheinen sich im Ausland, vor allem in USA, Entwicklungen anzubahnen, die auch für uns bedeutungsvoll sein dürften.

Um die Fortschritte der ausländischen Lebensmittelchemie würdigen zu können, ist es notwendig, sich von der Zwangsvorstellung zu befreien, jeder Zusatz chemischer Mittel müsse das Lebensmittel entwerten und dem Menschen schädlich sein. Es muß vielmehr streng geprüft werden, was nützlich und was verwerflich oder besser durch physikalische Verfahren zu ersetzen ist. „Nur wo eine berechtigte Forderung der Industrie und ein Bedürfnis nach einem chemischen Konservierungsmittel vorliegt, nicht da, wo aus Bequemlichkeitsgründen oder in der Absicht, den Verbraucher über den Frischzustand eines Lebensmittels zu täuschen, eine chemische Konservierung gewünscht wird, sind Zusätze chemischer Stoffe erlaubt“⁷⁾. Hierbei dürfen auch volkswirtschaftliche Gesichtspunkte des Verbrauchers nicht unberücksichtigt bleiben.

Wenn einerseits Würz- und Nahrungsstoffe, wie Salz und Zucker, von dieser Betrachtung ausgeschlossen sein sollen, so muß andererseits auf Grund amerikanischer Erfahrungen der Begriff chemische Konservierung erweitert werden, denn mit einer Reihe neuer chemischer Stoffe sollen damit nicht nur die mikrobiologischen Veränderungen, sondern auch chemische, physikalische und biologische unterdrückt werden. Das vorliegende Material^{8a)} wurde nach der beabsichtigten Wirkung der Schutzstoffe gegliedert:



⁷⁾ Vgl. ⁸⁾, Seite 456.

^{8a)} Die angeführten Literaturzitate sollen lediglich die Entwicklungen und Tatsachen des letzten Jahrzehntes belegen und können niemals vollständig sein, denn für einzelne Abschnitte, beispielsweise für den über Antioxydantien, müßten dann Hunderte von Angaben gemacht werden, was den Rahmen der vorliegenden Betrachtung sprengen würde.