

146°, welches keine Gelbfärbung mit Tetranitromethan und keine Farbenreaktion nach *Kägi* und *Miescher* gab.

$[\alpha]_D^{17} = +2^\circ (\pm 2^\circ)$  ( $c = 1,276$  in Chloroform)  
 11,5 mg zu 0,9017 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm,  $\alpha_D^{17} = +0,025^\circ (\pm 0,02^\circ)$   
 3,646 mg Subst. gaben 11,010 mg CO<sub>2</sub> und 3,779 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{19}H_{32}O$  Ber. C 82,54 H 11,67%  
 Gef. „ 82,40 „ 11,60%

Androstan-ol-(3 $\beta$ ).

60 mg  $\Delta^{16}$ -Androsten-ol-(3 $\beta$ ) wurden in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig mit 10 mg Platinoxid katalytisch hydriert. Das Hydrierungsprodukt wurde dreimal aus Aceton umgelöst und bei 0,003 mm und 95° sublimiert. Es bildete farblose Nadeln vom Smp. 147,5—148°, welche keine Gelbfärbung mit Tetranitromethan und keine Farbenreaktion nach *Kägi* und *Miescher* gaben.

$[\alpha]_D^{17} = +0,9^\circ (\pm 0,9^\circ)$  ( $c = 2,22$  in Chloroform)  
 20 mg Subst. zu 0,9017 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm,  $\alpha_D^{17} = +0,02^\circ (\pm 0,02^\circ)$   
 3,628 mg Subst. gaben 10,964 mg CO<sub>2</sub> und 3,797 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{19}H_{32}O$  Ber. C 82,54 H 11,67%  
 Gef. „ 82,47 „ 11,71%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium  
 der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

## 9. Über neue, sulfogruppenhaltige Mottenschutzmittel<sup>1)</sup>

von P. Läger.  
 (17. XII. 43.)

Das Problem der Schaffung eines modernen Mottenbekämpfungsmittels verlangt die gleichzeitige Lösung mehrerer Aufgaben, denn die Wolle muss dauernd vor Insektenfrass geschützt werden. Mit dem Begriff Dauerschutz ist die Aufgabe für den Synthetiker gekennzeichnet. Höchste Mottengiftigkeit ist Voraussetzung, daneben aber werden verlangt eine vorzügliche Lichtechtheit, sehr gute Waschechtheit, gute Walkechtheit, gute Bügelechtheit, Chrombeständigkeit, kurz alle in der heutigen Wollechtfärberei bekannten guten Nassechtheiten. Auch in der Trockenwäsche darf ein solches Produkt nicht herausgelöst werden. Geruchfreiheit ist ebenfalls Voraussetzung.

Damit scheiden die Atemgifte aus, denn ihre Wirkung ist kurzfristig, inkonstant und für den Warmblüter-Organismus nicht ohne Gefahr. Übrig bleiben nur die Kontakt- und Frassgifte. Wohl kennen

<sup>1)</sup> Vortrag gehalten an der Winterversammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft am 1. März 1942.

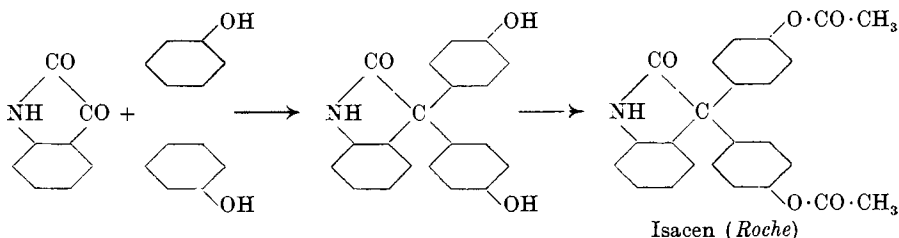
wir Stoffe wie die Pyrethrum- und Derrisextrakte, oder das synthetisch hergestellte Gesarol, die in geringen Konzentrationen durch blosser Berührung die Insektenlarven zu töten vermögen, doch ihnen fehlt bisher mindestens die Eigenschaft, mit der Wollfaser in inniger Verbindung zu verbleiben. Dies zu erreichen, ohne wesentliche Beeinträchtigung der Kontaktwirkung, scheint zur Zeit noch sehr schwierig zu sein, obschon die Herstellung eines nicht auswaschbaren Kontaktmittels mit Dauergiftwirkung eine ideale Lösung darstellen würde. In Frage kommt nur noch die Herstellung von Frassgiften, die wasserlöslich sind, von der Faser aufgenommen werden und mit ihr derart innige Bindungen eingehen, dass die eingangs erwähnten ausgezeichneten Nassechtheiten erreicht werden. Solche Stoffe müssen sich wie Farbstoffe verhalten, farblos zwar, und damit steht der Chemiker vor einer klar umrissenen Aufgabe. Das Paradoxe an einem derart aufgebauten Frassgift ist nun die Tatsache, dass der in der Faser liegende mottengiftige, farblose Farbstoff mit der Faser gefressen werden muss, um die Wolle vor Frass zu schützen! Dies ist tatsächlich der Fall. Die Mottenraupen müssen einzelne äusserste Faserspitzen abbeissen, sie aufnehmen, um in kurzer Zeit vergiftet zu werden. Dieses Abbeissen der wenigen Faserspitzen lässt sich makroskopisch jedoch nicht erkennen, wenn dieser farblose Farbstoff eine ganz ausserordentlich hohe Toxizität gegen die Larven der Wollschädlinge aufweist (Mottenarten, Teppich- und Pelzkäferarten). Für die chemische Bearbeitung dieser Probleme kommt erschwerend hinzu, dass solche Mottenschutzmittel für Warmblüter, speziell für den Menschen, ungiftig sein müssen.

Unsere erste Idee, ein organisches Mottenschutzmittel aufzubauen, stammt aus dem Jahre 1927. Damals war seit einigen Jahren eine Kombination im Handel („Eulan F“ der Firma *Bayer*), deren wirksamer, insektizider Bestandteil Natriumsilicofluorid war. Die Wollfaser wurde damit imprägniert, aber von Echtheiten konnte natürlich keine Rede sein, da dieses anorganische Salz schon durch Wasser weitgehend ausgeschwemmt wird. Heute noch werden derartige Kombinationen mit Silicofluoriden von vielen Firmen angepriesen. — Auf Grund von Studien und Erfahrungen im Gebiete der Synthese von Farbstoffen und Gerbmitteln, welch' letztere auch als farblos — wenn auch ungiftig — Körper in die Proteinfaser der Haut, eingelagert werden, schien es uns möglich zu sein, Mottenschutzmittel mit gewissen Nassechtheiten aufzubauen. Im Jahre 1928, d. h. ein Jahr später, wurde das „Eulan neu“ von der Firma *Bayer* herausgegeben, ein Produkt, das gerade die Eigenschaften aufholte, welche das Silicofluorid nicht haben konnte, nämlich Ziehvermögen auf die Wollfaser und damit verbunden eine respektable Waschechtheit. Uns blieb die Konstitution dieses Eulan neu einige Jahre unbekannt

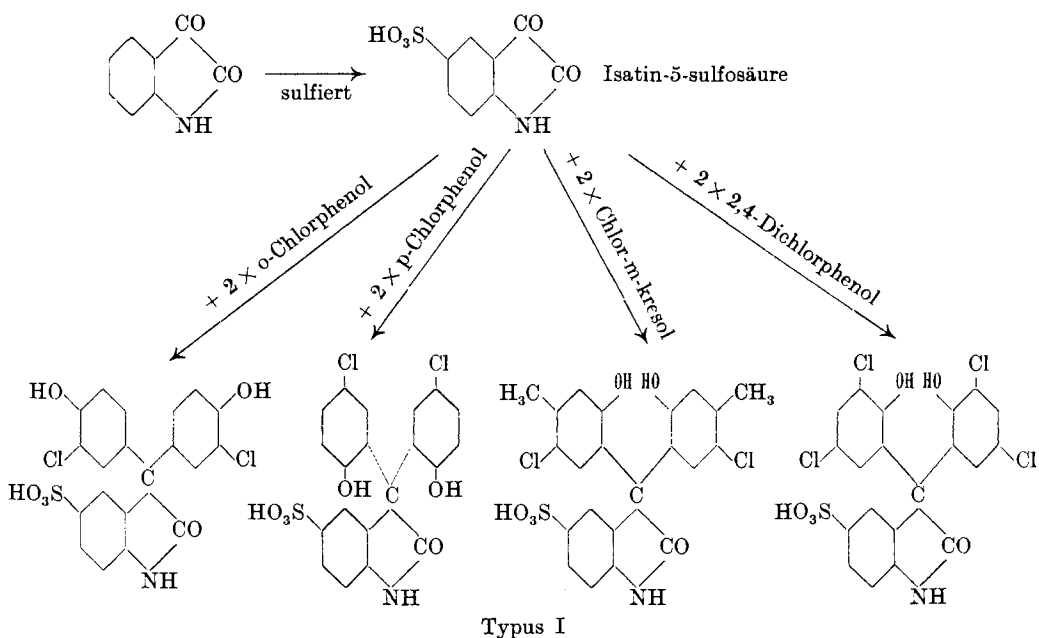
und wir gingen in der Zwischenzeit andere und völlig unabhängige Wege.

Der erste Gedanke, reichlich primitiv, ging aus vom Isacen der Firma *Hoffmann-La Roche*, einem Produkt, das beim Menschen seine bekannte und spezifische Darmwirkung ausübt. Es lag nahe, diese Verbindung auf irgendeinem Wege in eine wasserlösliche Form überzuführen und ihr zugleich nach bekannten Vorbildern eine möglichst hohe Toxizität zu verleihen. Unter teilweiser Mitarbeit von Hrn. Dr. J. Bindler wurde folgender Aufbau durchgeführt:

Zuerst die Synthese des bekannten Isacen (*Roche*)



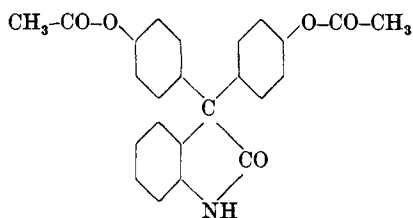
und dann folgender Reaktionsgang



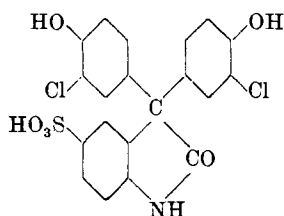
Die Mottengiftigkeit betrug 4–5% der reinen Substanz auf das Fasergewicht gerechnet<sup>1)</sup>, jedoch waren im Prinzip die erwarteten

<sup>1)</sup> Diese Prozentsätze werden gerechnet wie in der Färberei, wo Farbstoff und die zu färbende Faser in einem bestimmten Verhältnis zueinander gewählt werden. Im vorliegenden Fall ist bei den angegebenen Prozentsätzen die Wolle mottenecht.

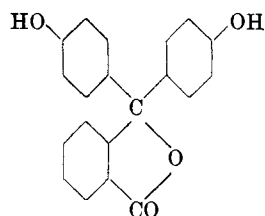
Eigenschaften vorhanden, denn bei einer aus der Konstitution heraus gesehenen nicht verwunderlichen guten Lichtechtheit, zeigte dieser Stoff eine gute Waschechtheit. Wenn wir diesen Typus I vergleichen mit den Konstitutionen von Isacen (*Roche*) und Phenolphthalein, so fällt der Zusammenhang sofort auf



Isacen (*Roche*)

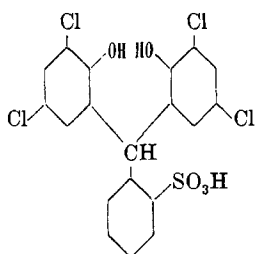


Typus I (*Geigy*)

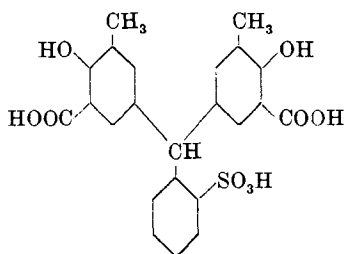


Phenolphthalein

Später stellte es sich heraus, dass wir nicht allzu weit von der Konstitution des Eulan neu entfernt waren und sehen zugleich,

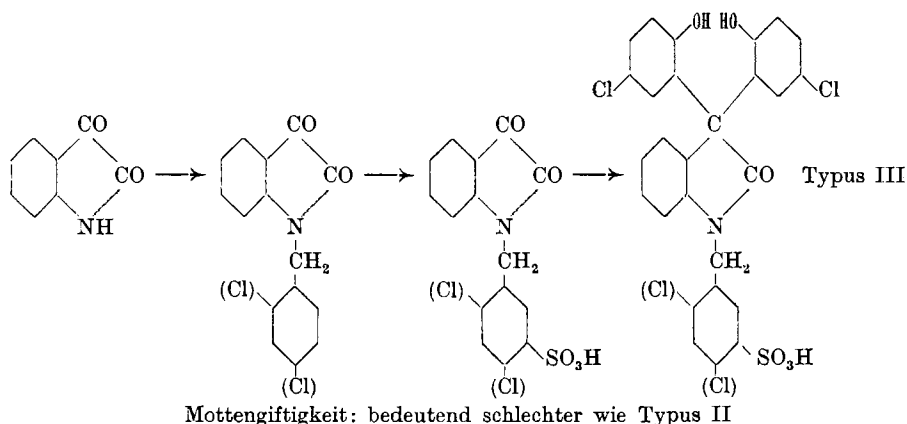
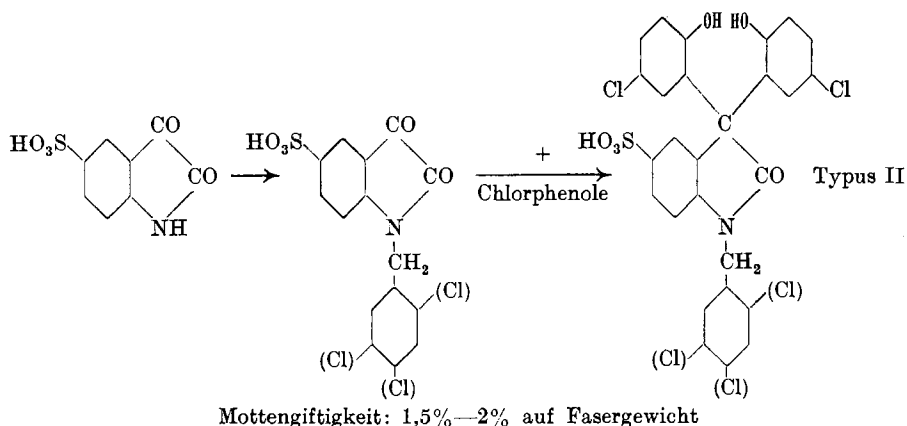


Eulan neu  
(I.G. Farbenindustrie A.G.)



Eriochromcyanin R (*Geigy*)  
(Leukosäure)

wenn wir mit der Konstitutionsformel des Eriochromcyanin R (*Geigy*) vergleichen, dass wir sowohl bei Eulan neu wie dem vorliegenden Typus I typische farblose Wollfarbstoffe der Triphenylmethanreihe vor uns haben. Die zu geringe Mottengiftigkeit regte später weitere Ergänzungen an, die von den HH. Dres. *H. Martin* und *O. Neracher* ausgeführt wurden und zu dem Typus II und Typus III führten:



Der Typus II, als N-benzylierter Typus I, zeigte eine Mottengiftigkeit von 1,5—2% auf das Fasergewicht gerechnet, während der Typus III, der sich nur durch die andere Stellung der Sulfogruppe vom Typus II unterscheidet, viel schwächere toxische Eigenschaften aufwies. Die Sulfogruppe im Typus III steht offensichtlich an der falschen Stelle. Da an sich kein Grund vorhanden wäre, dass sich Typus II und Typus III, ohne Sulfogruppen gedacht, in ihrer Toxizität wesentlich verschieden verhalten sollten, dürfte die Erklärung allein in der Beeinflussung des Ziehvermögens durch die Stellung der Sulfogruppe zu suchen sein. Wir erleben damit ähnliche Verhältnisse wie in der Farbstoffsynthese. Und deshalb dürfen wir folgende Betrachtung anstellen: Sollen sulfogruppenhaltige, wasserlösliche Substanzen auf der Faser eine Mottengiftigkeit entfalten, so müssen sie von Haus aus sehr toxisch sein, aber noch mehr: die höchste Toxizität würde uns nichts nützen, wenn nicht zugleich auch ein ganz ausgesprochenes Ziehvermögen auf die Wollfaser vorhanden wäre! Das Problem stellt sich in der Folge so: hohe Mottentoxizität ist

Grundvoraussetzung, dazu ist das Hauptaugenmerk zu richten auf das Studium des Ziehvermögens. Wie in allen Gebieten (Farbstoffe, Pharmazeutika, Gerbstoffe usw.) sind es auch hier spezifische Affinitätsfragen. Obgleich es sich bei diesen sulfogruppenhaltigen Mottenschutzmitteln um nichtfärbende Verbindungen handelt, d. h. um farblose Farbstoffe, dürfen wir doch die Erfahrungen der Farbstoffchemie heranziehen, denn es zeigt sich, dass dieses Ziehvermögen nicht abhängig ist von der Farbigkeit, d. h. der besonders gelagerten Ungesättigtheit einer sulfogruppenhaltigen aromatischen Verbindung. Es legen deshalb die nachfolgenden Ausführungen das Hauptgewicht auf die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Ziehvermögen, die an Farbstoffen durchgeführt werden, um dann ihre Übertragung zu finden auf farblose Farbstoffe mit mottengiftigen Eigenschaften. Dabei will diese Betrachtungsweise als Arbeitshypothese aufgefasst sein.

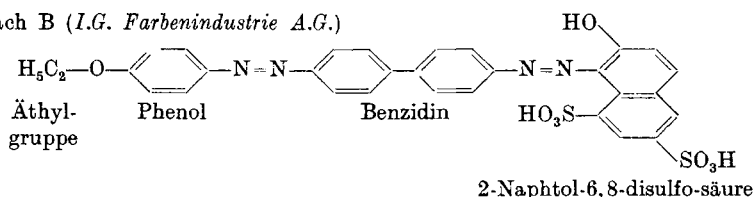
Wir stellen noch einmal voran: um höchste Mottengiftigkeit eines derartigen farblosen Farbstoffs auf der Faser anzustreben, sollte das an sich hochtoxische Produkt so weitgehend wie nur möglich aus dem wässrigen Bade auf die Wolle aufziehen. Da die Mottelarve Wolle frisst, sind farblose Wollfarbstoffe mit der für diese typischen Struktur herzustellen. Derartige Beispiele sind weiter oben gezeigt worden (Typus I, II, III, Eulan neu, in schwefelsaurem Bade gefärbt). Solche, der Triphenylmethanreihe zugehörigen Wollfarbstoffe egalisieren meistens sehr gut, d. h. die Faser wird gleichmässig angefärbt, doch bleibt dabei stets ein Teil des (farbigen oder farblosen) Farbstoffs im Bade zurück. Aber gerade letzteres wollen wir für unseren Zweck nicht. Aus Ersparnisgründen wünschen wir völliges Aufziehen des farblosen Farbstoffs auf die Faser, zugleich aber auch möglichst gleichmässiges Anfärben. Ein Schritt in die Farbstoffchemie: Neben sulfogruppenhaltigen Wollfarbstoffen gibt es auch eine gewaltige Gruppe von sulfogruppenhaltigen Cellulosefarbstoffen, Produkte, welche zur Cellulose spezifische Affinität besitzen. Diese Cellulosefarbstoffe werden aus neutralem oder alkalischem Bade auf die Cellulosefaser aufgefärbt. Bringt man nun aber in die heisse Lösung eines Cellulosefarbstoffs nicht Cellulose (Baumwolle oder Kunstseide) hinein, sondern Wolle und säuert schwach an, so schießt in vielen Fällen der Cellulosefarbstoff auf die Wolle auf, wobei die Färbungen nicht nur wasch-, sondern auch walkecht werden. Das wusste der frühere Färber genau. Leider sind solche Färbungen meistens sehr unruhig (schipperig). Dieses restlose Aufziehen eines Cellulosefarbstoffs auf Wolle bei gleichzeitig guter Walkechtheit wollen wir uns als Leitgedanke für den Aufbau neuer Mottenschutzmittel dienen lassen und darauf achten, dass wir auch noch ein gleichmässiges Aufziehen erreichen. Wir betrachten folgende Färbungen:

Ein Egalisierfarbstoff der Triphenylmethanreihe auf Wolle gefärbt zeigt schlechte Waschechtheit. Ein gewöhnlicher Cellulosefarb-

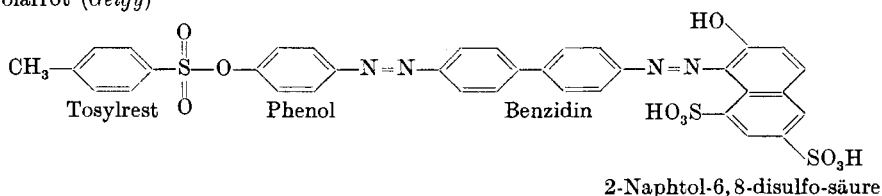
stoff (Direktfarbstoff) auf Baumwolle gefärbt zeigt ebenfalls schlechte Waschechtheit, ein Cellulosefarbstoff (Direktfarbstoff) auf Wolle sauer gefärbt gibt gute Wasch- und Walkechtheit, ein Polarfarbstoff auf Wolle gefärbt gibt ebenfalls gute Walkechtheit. An diese Tatsache schliessen wir die folgenden Betrachtungen:

Wenn wir die beiden Konstitutionen vergleichen:

Diaminscharlach B (*I.G. Farbenindustrie A.G.*)



Polarrot (*Geigy*)



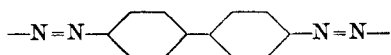
so ist das Diaminscharlach (*I. G. Farbenindustrie A.G.*) ein Cellulosefarbstoff, das Polarrot (*Geigy*) ein Wollfarbstoff, obschon die Konstitutionsformeln beinahe identisch sind. Der einzige Unterschied besteht darin, dass beim Diaminscharlach das phenolische Sauerstoffatom mit der Äthylgruppe veräthert ist, während beim Polarrot das nämliche Sauerstoffatom eine Tosylgruppe als Ester trägt. In beiden Formeln ist rechts von diesem phenolischen Sauerstoffatom alles genau identisch, so z. B. die Benzidinmolekel, welche den direktziehenden (Cellulose-)Farbstoffcharakter bedingt, wobei zu bedenken ist, dass an den Enden der sich durch die ganze Farbstoffmolekel hinziehenden alternierenden Doppelbindungskette (altmodisch, jedoch verständlicher ausgedrückt) die Nebenvalenzkräfte sich sehr stark betätigen, vor allem am Hydroxyl der 2-Naphtol-6,8-disulfosäure einerseits und am Äther- bzw. Ester-Sauerstoff andererseits. Mit Hilfe derartiger Nebenvalenzkräfte, die sich natürlich nicht nur auf die erwähnten Enden beschränken, werden die gestreckten Farbstoffmolekeln sowohl unter sich (Molekelpakete – kolloide Lösungen) wie insbesondere in die Faser verkettet und je stärker diese Verkettung, je mehr derartiger „Valenzklammern“, desto besser sind nachher die Echtheiten (Girlanden!). In Bezug auf die Annäherung einer solchen Molekel an die Faser, dürfte natürlich die Polarität eine grosse Rolle spielen, denn der beim Diaminscharlach in der Formel links aussen stehende Äthersauerstoff ist koordinativ ungesättigt, elektropositiv und wird deshalb zur schwach elektronegativen Cellulosefaser ausgesprochene Affinität zeigen. Beim Polarrot ist

dieser Sauerstoff verestert, elektronegativ, weshalb die Affinität zur ebenfalls elektronegativen Cellulosefaser zurückfällt und eine ausgesprochene Neigung zur elektropositiven Wollfaser vorhanden sein muss. Über den typischen Wollfarbstoff hinaus (z. B. Triphenylmethanfarbstoff), der sich vorwiegend nur mit Hilfe seiner Sulfo-  
gruppen (negativ!) an die elektropositive Wollfaser heftet, wird dieser Polarfarbstoff ausser mit seinen Sulfo-  
gruppen über diesen durch den ganzen Kettenaufbau der Molekel in seinem Valenzcharakter bedingten Estersauerstoff noch stärker in das Substrat verkettet, abgesehen von den übrigen Nebenvalenz,,klammern“. (Solche Verhältnisse können durch verschiedenartige Substitution der Arylsulfo-  
gruppe sehr hübsch studiert werden.)

Wir sehen nun beim Polarfarbstoff, der strukturell wie ein Cellulosefarbstoff aufgebaut ist, dass er sich färberisch tatsächlich wie ein gewöhnlicher, sauer auf Wolle gefärbter Direktfarbstoff verhält, d. h. walkechte Färbungen gibt. Durch die Tosylierung hat er seine Celluloseaffinität, dadurch aber auch die „überspitzte“ Affinität des Direktfarbstoffs gegenüber Wolle (welche die schipprigen Färbungen bedingt) verloren, denn aus neutralem oder schwach saurem Färbebad färbt der Polarfarbstoff sehr ruhig und egal! Diesen Polarfarbstoff können wir als „verkappten“ Cellulosefarbstoff auffassen und damit haben wir die theoretischen Mittel in die Hand bekommen, um die Verkettung einer Molekel mit der Faser inniger zu gestalten, d. h. erhöhte Nassechtheiten der Färbungen zu erreichen.

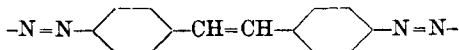
Nach dieser Einleitung gehen wir schrittweise wieder zurück zu den farblosen, insektentötenden Farbstoffen. Es brauchen nun nicht, wie bei dem als Beispiel herangezogenen Polarrot, unbedingt Benzidinderivate zu sein, die zu derartigen verkappten Direktfarbstoffen führen. Der Farbstoffchemiker verwendet, speziell in den Direktrot- bis -gelbreihen, verschiedene Brückenarten, um den gewünschten „Cellulosecharakter“ einer Verbindung zu erhalten. Mit diesen Brücken haben wir ein Mittel in der Hand, um den Molekeln ein hohes Ziehvermögen zu geben, eben weil wir den Cellulosefarbstoff durch einfache Massnahmen in einen verkappten Direktfarbstoff, d. h. in den kräftig aufziehenden Wollfarbstoff verwandeln können.

Wir können in Cellulosefarbstoffen das Benzidin (tetrazo)

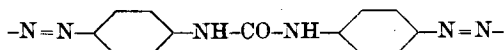


ersetzen durch:

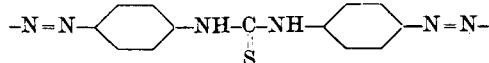
Diaminostilben



Diaminodiphenylharnstoff

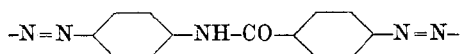


Diaminodiphenylthio-  
harnstoff

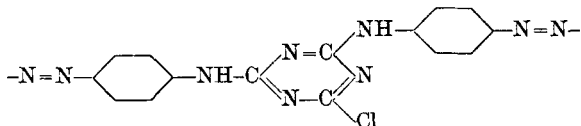




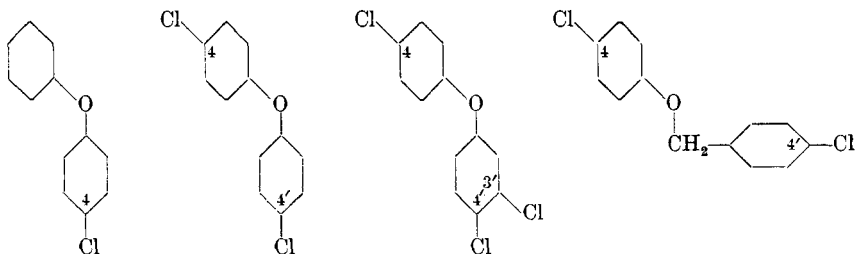
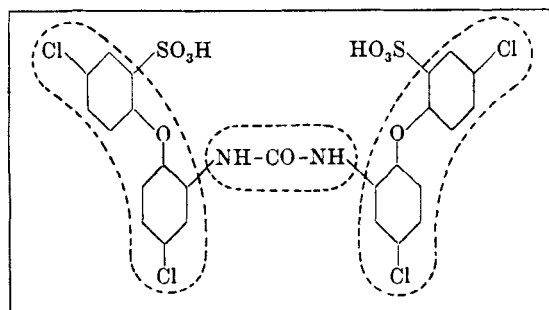
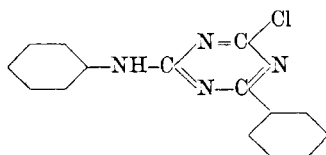
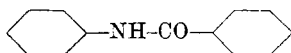
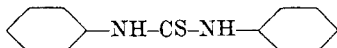
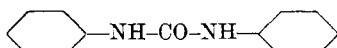
Diaminobenzoylarylamid



Diaminodiphenyltriazine



Stets bleibt der Cellulosecharakter eines solchen Farbstoffs erhalten. Wenn wir nun in diesen Farbstofftypen die im sichtbaren Gebiet stark chromophor wirkenden Azogruppen weglassen und nur die Brückengruppierungen zum Aufbau farbloser Verbindungen benutzen, so brauchen wir nur aus der Fülle von Tastversuchen einige Beispiele herauszugreifen. In den ersten 4 nachfolgenden Formeln sind einige für den „verkappten“ Direkt-Charakter massgebende Formeln wiederholt:

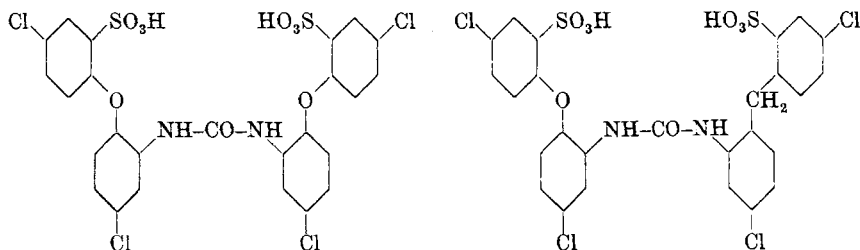


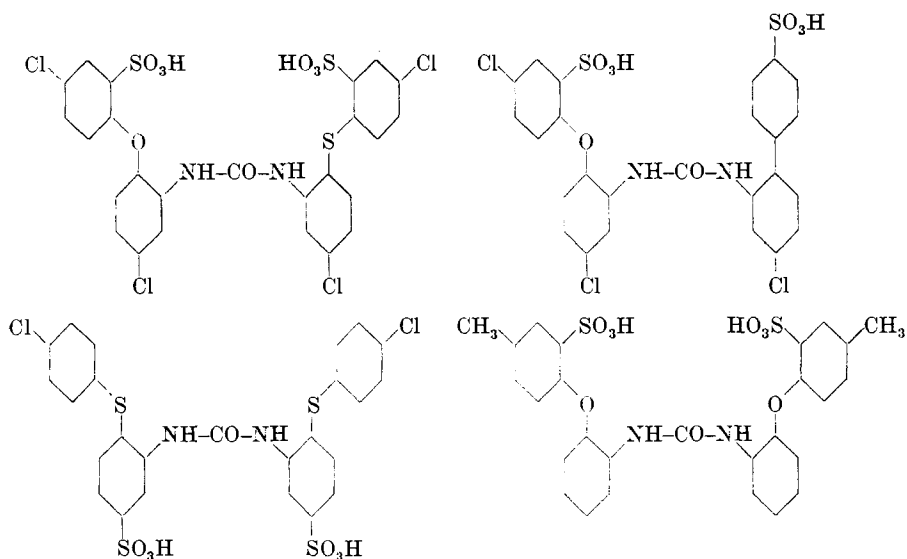
Die unterhalb der eingerahmten Formel stehenden chlorierten Phenoläther: 4-Chlordiphenyläther, 4,4'-Dichlordiphenyläther, 3,4,4'-Trichlordiphenyläther, 4,4'-Dichlorphenyl-benzyläther sind Substanzen, die sich im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über Konstitution und Toxizität als wasserunlösliche insektizide Mittel ausgezeichnet bewährt haben. Diese Äther können mit Hilfe von organischen Lösungsmitteln auf die Faser gebracht werden und zwar in steigenden Prozentsätzen. Werden diese derart imprägnierten Wolläppchen den Mottenlarven vorgesetzt, so können wir, unter streng vergleichenden Verhältnissen natürlich, den Grad der Giftigkeit bestimmen. Wenn wir nun die eingerahmte Formel betrachten, so erkennen wir

1. den toxischen 4,4'-Dichlordiphenyläther;
2. die Harnstoffbrücke, die ebensogut durch eine der darüber stehenden Brücken ersetzt werden kann (in gestricheltem Rahmen);
3. die Sulfogruppen, die offenbar (das geht aus dem weiter oben beschriebenen Typus II und Typus III hervor) in bestimmter Stellung stehen müssen und deren Zahl zur Grösse der Molekel in einem bestimmten Verhältnis stehen soll. Je weniger Sulfogruppen, desto besser ist auch im allgemeinen das Ziehvermögen einer solchen Molekel.

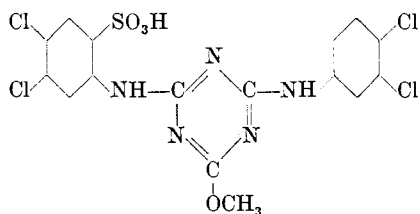
Diese eingerahmte Konstitution ist bereits ein ausgezeichnetes und praktisch brauchbares Mottenschutzmittel, das neben sehr hoher Lichtechtheit auch gute Nassechtheiten besitzt. Es verleiht der Wolle dauernden Schutz. Es ist, wie aus dem bisher Gesagten hervorgeht, ein farbloser Farbstoff, der sich mit Hilfe seiner Sulfogruppen und weitem „Nebenvalenzklammern“ in der Wollfaser verankern kann. Herr Dr. H. Martin hat zusammen mit seinen Mitarbeitern Dr. R. Hirt, Dr. H. Zaeslin und Dr. O. Neracher dieses Gebiet systematisch bearbeitet.

In den nachfolgenden Strukturbeispielen wird ein kleiner Begriff davon gegeben, welche Variationsmöglichkeiten vorhanden sind. Die Harnstoffbrücke ist überall beibehalten und nur die Komponenten, welche für die hohen insektiziden Eigenschaften verantwortlich sind, sind abgewandelt:

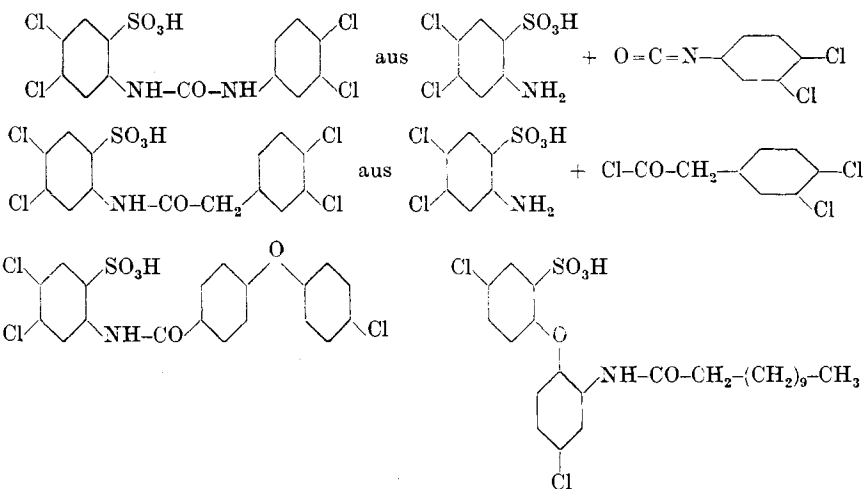


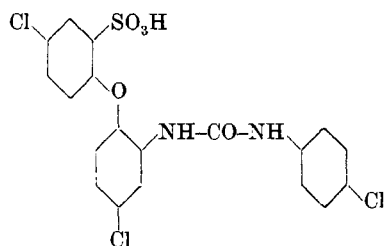


In einer folgenden Zusammenstellung werden die Brücken gewechselt, die Zahl der Sulfogruppen heruntergesetzt, unsymmetrische Konstitutionen aufgebaut und die synthetischen Möglichkeiten angedeutet:

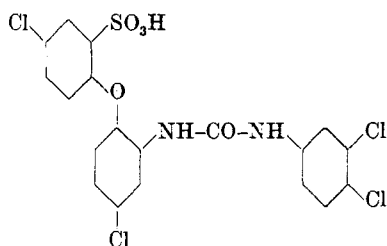


aus 3,4-Dichloranilinsulfosäure,  
3,4-Dichloranilin, Cyanurchlorid  
und mit Natriummethylat umgesetzt.





Alle diese Strukturformeln bedeuten Monosulfosäuren, die den „Färbungen“ höchste Mottengiftigkeit, gute bis ausgezeichnete Lichtechtheit, sehr gute Wasch- und Walkechtheit verleihen. Es ist daraus auch ersichtlich, wie die Cyanur- oder die Harnstoffbrücke durch die Gruppierung  $-NH-CO-CH_2-$  ersetzt werden kann. Weiter lässt sich wohl vorstellen, welche Kombinationsmöglichkeiten vorhanden sind und welcher Sucharbeit es bedurfte, um eine Struktur wie



welche als Mitin FF (*Geigy*) in den Handel gekommen ist, als eines der besten Produkte herauszufinden. Es sind in grossen Versuchsserien stets nur wenige Individuen, die das Optimum erreichen. Das ist eine bekannte Tatsache. Jedenfalls wird es immer wieder eindrucklich, dass wir eben in die Feinstruktur, die offensichtlich verantwortlich ist für das Zusammentreffen von verschiedenen guten, von uns gewünschten Eigenschaften, nicht hineinsehen können. Eine solche Substanz, wie die des vorhin beschriebenen Mitin FF, musste natürlich vor ihrer Freigabe zum Verkauf in Grossversuchen genau durchgeprüft werden. Die erreichten Nassechtheiten können wohl am besten an dem Beispiel gezeigt werden, dass dieses neue Produkt, zusammen mit Chromedelfarbstoffen auf lose Wolle gefärbt, den ganzen Fabrikationsgang des Militärtuchs, einschliesslich der Hammerwalke mitgemacht hat, ohne in seiner Eigenschaft als mottenschützende Substanz einzubüssen. Dies lässt sich nicht erklären durch die Bindung allein der Sulfogruppe an die Wollfaser, sondern darüber hinaus dürften noch andere Kräfte, wie die weiter oben erwähnten „Nebenvalenzklammern“, erzeugt durch die speziellen Brücken und ungesättigten Ketten, für eine derart innige Bindung

wichtig sein. Es ist bemerkenswert, dass die besten dieser farblosen Farbstoffe vom Mitin-Typus sich ganz ähnlich verhalten, wie die als verkappte Direktfarbstoffe definierten Polarfarbstoffe, indem sie schon aus neutralem Bade auf die Faser aufziehen und in saurem Bade sogar bei 35–50° ausgezeichnet fixiert werden. Die „Färbungen“ weisen dabei sehr gute Wasch-, Walk-, Seewasser-, Schweiss- und andere Nassechtheiten auf und sind ausserdem für den Menschen ungiftig. Der Beweis für dieses gute Ziehvermögen war ursprünglich nicht leicht zu führen, denn diese mottentötenden farblosen Farbstoffe kann man auf der Faser natürlich nicht sehen. Wohl sind durch quantitativ durchgeführte Mottenfrassversuche Bestimmungen festzulegen, aber diese Methode ist zeitraubend. Farbreaktionen sind bei einer Konstitution wie derjenigen des Mitin FF schwierig zu finden und es ist ein glücklicher Zufall, dass dieses Produkt mit bestimmten basischen Farbstoffen in wässriger Lösung Verbindungen eingeht, die im Ultraviolett typische Fluoreszenzfärbungen zeigen (Beobachtung von Hrn. Caspar). Diese Methode, von Hrn. Dr. P. Mosimann sel. zu einer Kurzbestimmung ausgearbeitet, ergab die Möglichkeit, die quantitativen Verhältnisse auf der Faser selbst zu bestimmen. Die nachfolgenden Kurvenbilder sind nach dieser Methode aufgenommen worden (Figg. 1 und 2):

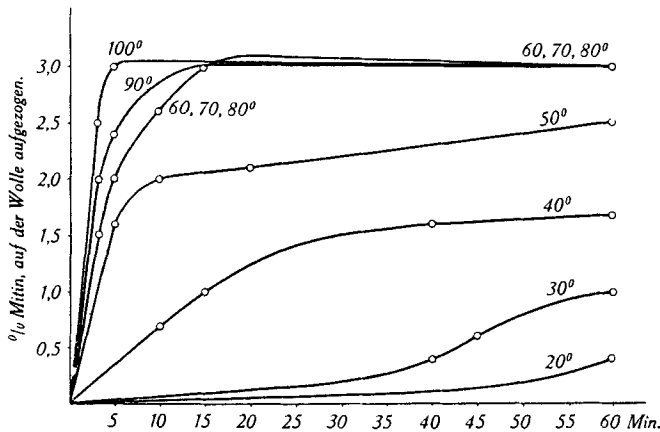


Fig. 1.

3% Mitin im Färbebad. Neutral.

Ein solches Verhalten hat natürlich seine praktischen Konsequenzen, denn nicht nur kann ein derartiges Produkt in jedem Fabrikationsprozess der Wollveredlung eingeschaltet, sondern seine Anwendung auch auf empfindliche Fertigwaren, wie wertvolle Teppiche, Gobelins usw., bei niedrigen Temperaturen ausgedehnt werden.

Nun noch ein Streiflicht in eine andere Gruppe von motten-tötenden Stoffen. Unsere Studien über Konstitution und Toxizität von wasserunlöslichen Verbindungen haben uns sehr bald in die Reihe der schwefelhaltigen Körper geführt.

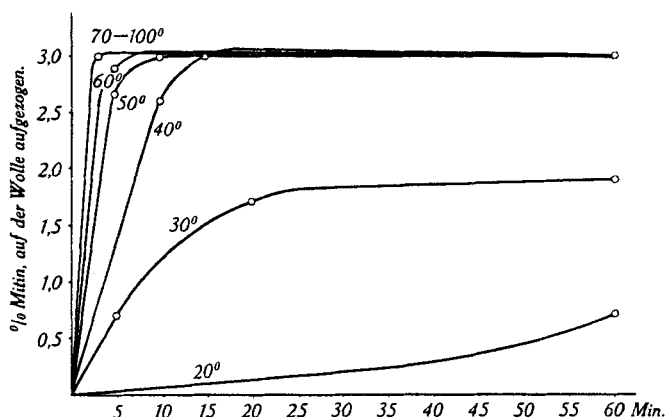
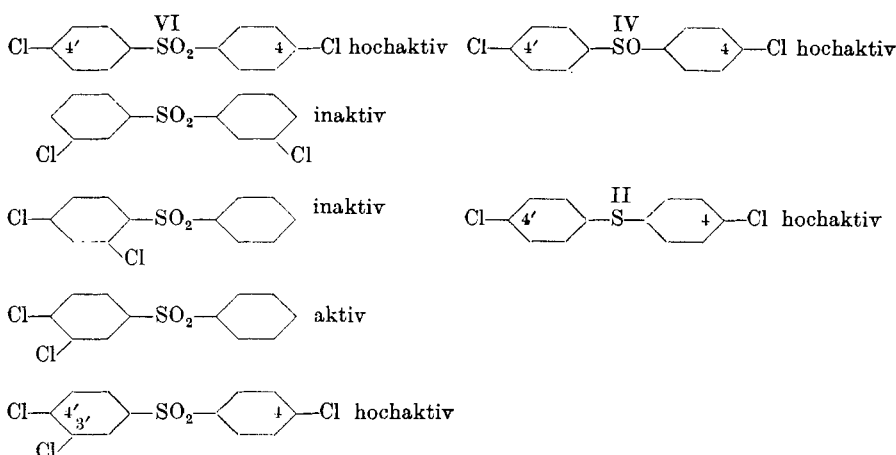
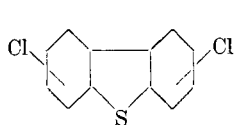


Fig. 3.  
3% Mitin im Färbebad, 2% Ameisensäure.

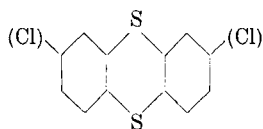


Die 4,4'-Dichlordiphenylsulfone sind als Frassgifte ausserordentlich stark wirksam. Kaum nachstehend ist das 4,4'-Dichlordiphenylsulfoxyd und das 4,4'-Dichlordiphenylsulfid. Nun aber folgende interessante Beobachtung: Werden die mit diesen wasserunlöslichen Verbindungen imprägnierten Wollappen gewaschen, so fällt auf, wie unecht die Sulfone sind, die Sulfoxyde jedoch eine gewisse Waschechtheit aufweisen und die Sulfide auch nach dem Waschen die Mottenlarven abtöten. Das kann doch nur auf der Ungesättigtheit des IV- bzw. II-wertigen Schwefels beruhen, der bei diesen einfachen

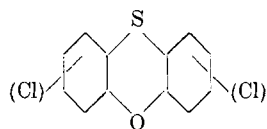
Verbindungen offensichtlich eine gewisse Haftfestigkeit an der Wollfaser verursacht. (Die Echtheiten des alten Farbstoffs Walkgelb O dürften nicht mehr wundern!). Herr Dr. *Martin*, der u. a. die schwefelhaltigen Ringsysteme vom Typus:



Diphenylsulfide

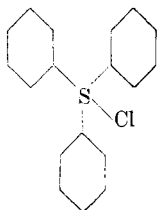


Thianthrene



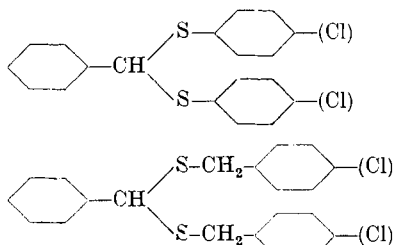
Phenothioxine

bearbeitet hatte und Herr Dr. *Hirt*, der die wasserlöslichen Triphenylsulfoniumsalze vom Typus

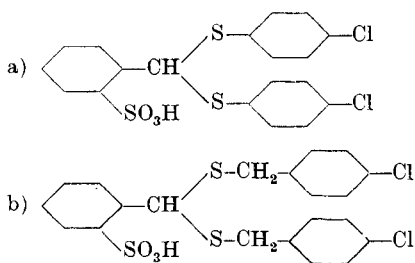


als gute, leider zu wenig lichtechte insektizide Mittel herstellte, begannen hierauf ihre Untersuchungen über Mercaptale, bzw. Mercaptole, den Kondensationsprodukten von Aldehyden bzw. Ketonen mit Mercaptanen. Hier einige wenige Beispiele:

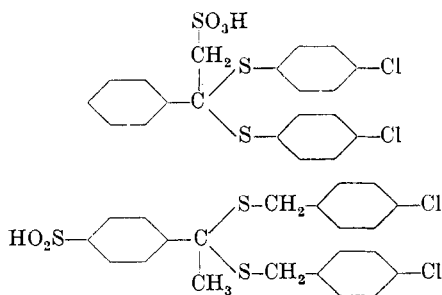
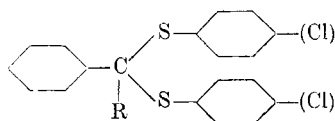
Mercaptale  
ohne Sulfogruppen:



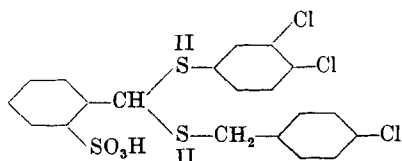
mit Sulfogruppen:



Mercaptole:

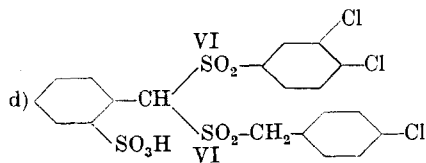
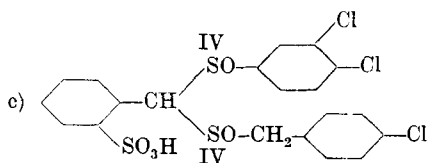


Speziell bei den Sulfogruppen-tragenden Verbindungen bewegten wir uns wiederum in Neuland. Wenn wir uns nun an die vorhin beschriebene Waschechtheit des 4,4'-Dichlordiphenylsulfids erinnern, so ist es verständlich, dass die unter a) gezeigte Konstitution ausgezeichnete Mottengiftigkeit aufweist, ganz offenbar auch wegen ihrer ausgezeichneten Affinität zur Faser, wobei auch hier die Nass-echtheiten sehr gute sind (Gründe: Sulfogruppe + Valenzkräfte = „Valenzklammern“ am II-wertigen Schwefelatom). Leider ist die Lichtechtheit der farblosen Färbungen ungenügend. Der Verbindungstypus sub b) zeigt nicht ganz so hohe Toxizität, jedoch gute Lichtechtheit. Wir versuchten es mit einer gemischten Kondensation, die unter geeigneten Bedingungen stöchiometrisch abläuft und zwar durch Kondensation von Benzaldehyd-o-sulfosäure mit 1 Mol 3,4-Dichlorthiophenol und 1 Mol 4-Chlorbenzylmercaptan, wobei sich folgende Struktur ergibt:



Dadurch wurde nun sowohl gute Lichtechtheit, wie hervorragende mottentötende Wirkung der behandelten Wolle erreicht.

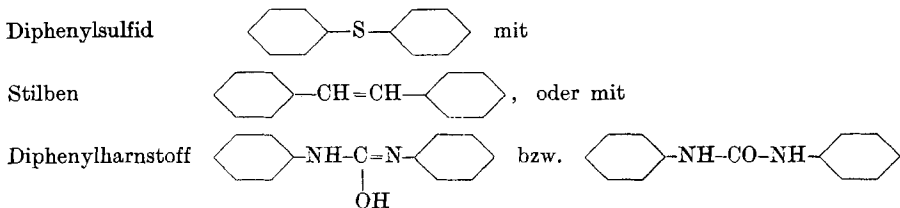
Wird nun dieses eben gezeigte gemischte Sulfomercaptal oxydiert, so können zwei verschiedene Stufen isoliert werden:



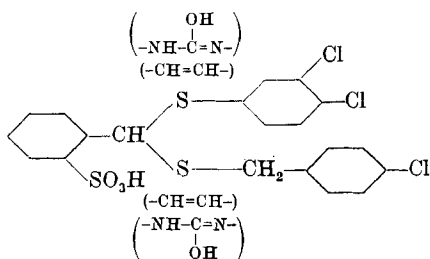
Wenn wir nun, was weiter oben ausgeführt wurde, daran denken, dass die wasserunlöslichen 4,4'-Dichlordiphenylsulfone, 4,4'-Dichlordiphenylsulfoxyde und 4,4'-Dichlordiphenylsulfide in ihren mottentoxischen Eigenschaften gleichwertig gut sind, so war es auf den ersten Eindruck hin erstaunlich, dass sich das wasserlösliche, gemischte Sulfoxyd (Strukturformel c) als Mottengift mittelmässig und das wasserlösliche gemischte Sulfon (obige Strukturformel d) ausgesprochen schlecht verhielt. Diese Unterschiede werden erst begreiflich, wenn wir an die unterschiedliche Waschechtheit der wasserunlöslichen, chlorierten Sulfone, Sulfoxyde und Sulfide denken. Nur die Mercaptalsulfosäure mit den beiden additionsfähigen II-wertigen



Schwefelatomen kann ein ausgesprochenes Ziehvermögen aufweisen, wobei der Vergleich von



erlaubt sein mag. Die Schwefelatome dürfen in der nochmals wiederholten Strukturformel z. B. gleich gesetzt werden mit den darüber bzw. darunter geschriebenen Gruppierungen  $-\text{CH}=\text{CH}-$ , bzw.  $-\text{NH}-\text{C}(\text{OH})=\text{N}-$



und damit ergibt sich eine Auffassung, die uns aus unseren Betrachtungen über das Polarrot und die eine Brücke (Harnstoff, Triazin usw.) enthaltenden Mottenschutzmittel bereits bekannt ist. Die IV- bzw. VI-wertigen Schwefelatome der sub c) und sub d) beschriebenen wasserlöslichen Sulfoxyde bzw. Sulfone können offensichtlich wenig bzw. keine Valenzkräfte zum Zwecke der Verankerung der Molekel in der Wollfaser frei machen. Da kein Anlass dazu besteht, dass dieses Sulfoxyd (sub c) bzw. Sulfon (sub d) an sich weniger mottengiftig sein soll, wie die entsprechende Mercaptalsulfosäure, kann das Versagen nur im mangelnden Ziehvermögen bestehen. Diese Eigenschaft aber vermag die Sulfogruppe allein den beiden Molekeln nicht zu geben. Es sind dies Überlegungen, die ihren Ursprung in den Erfahrungen der Farbstoffchemie besitzen.

Die Verfahren, welche zu den in dieser Arbeit erwähnten neuen Verbindungen führen, sind patentiert oder zum Patent angemeldet worden.

Basel, Wissenschaftliche Laboratorien der *J. R. Geigy A.G.*